

SÉRIE A, N° 1951

N° D'ORDRE :
2820

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. PETIT

1^{re} THÈSE. — MÉCANISME DE L'ATTAQUE SULFURIQUE DE QUELQUES PRODUITS ARSENICAUX SIMPLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

15 FEV 1941

Soutenues le 1941 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

GUICHARD } *Examineurs.*
AUDUBERT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1941

SÉRIE A, N° 1951

N° D'ORDRE :

2820

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. PETIT

1^{re} THÈSE. — MÉCANISME DE L'ATTAQUE SULFURIQUE DE QUELQUES PRODUITS ARSENIKAUX SIMPLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1941** devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

GUICHARD } *Examineurs.*
AUDUBERT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	Émile PICARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	Léon BRILLOUIN.	MOLLIARD.	BOHN.
	PÉCHARD.	LAPICQUE.	RABAUD.
	FREUNDLER.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	Ch. FABRY.	J. PERRIN.
	DANGEARD.	Léon BERTRAND.	CARTAN.
	LESPIEAU.		

PROFESSEURS

Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chi- miques.	VILLEY.....	Mécanique physique et ex- périmentale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transforma- tions.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et phy- sique céleste.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Ra- dioactivité.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	VALIRON.....	† Mathématiques générales.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	BARRABÉ.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	MILLOT.....	† Biologie animale (P. C. B.).
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Cal- cul intégral.	VAVON.....	Chimie organique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique phys. et exp.	AUBEL.....	Chimie biologique.
FOCH.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Ra- dioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		CHAUDRON.....	(P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



A MA MÈRE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RENÉ FABRE

Professeur à la Faculté de Pharmacie
et

à l'Institut d'Hygiène Industrielle
de la Faculté de Médecine de Paris
Pharmacien des Hôpitaux

dans le laboratoire duquel ces recherches ont été effectuées,
je suis heureux d'exprimer ici toute ma reconnaissance
pour l'aide matérielle et l'intérêt qu'il a bien voulu m'ac-
corder.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JOB

Professeur à la Sorbonne

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AUGER

Professeur à la Sorbonne

qui ont bien voulu s'intéresser à mes recherches.

MÉCANISME DE L'ATTAQUE SULFURIQUE DE QUELQUES PRODUITS ARSENICAUX SIMPLES

Par G. PETIT

INTRODUCTION

Le nombre de travaux effectués sur la destruction des matières organiques en phase liquide acide est considérable. L'attaque sulfurique seule a suscité d'innombrables recherches, et le nom de Kjeldahl suffit à suggérer leur importance et leur vulgarisation. Mais ces recherches (1), ayant surtout un but technique de chimie analytique, ne tentent pas de savoir par quelle suite de réactions se minéralise la molécule. Peu d'entre elles ont été entreprises du point de vue où nous nous placerons dans ce travail, c'est-à-dire : la marche, l'ordre successif des réactions et l'isolement des corps intermédiaires. Citons cependant : Bredig et Brown (2), qui ont étudié la cinétique de l'oxydation de l'aniline et du naphtalène, Kahane et Carrero (3), la dégradation des amines simples au cours du Kjeldahl et, à des points de vue analogues, Baumgarten (4), Simon (5), Milbauer (6), Viarlard Goudou (7).

Devant le nombre restreint des recherches théoriques, en regard de l'ampleur des résultats techniques, il nous a semblé intéressant d'établir la succession des phénomènes élémentaires d'oxydation et de dégradation aboutissant à la

minéralisation, au moins dans le cas de quelques molécules simples. Les arsines méthylées et éthylées nous ont paru présenter ces qualités. Elles contiennent un métalloïde facilement dosable après minéralisation, lié à des groupements organiques donnant le minimum de phénomènes secondaires pouvant masquer l'observation de la réaction fondamentale.

Les études faites sur les arsines sont si nombreuses que nous ne pouvons guère en esquisser une bibliographie, si sommaire soit-elle. Au point de vue analytique l'attaque sulfurique a été utilisée par de nombreux auteurs (8 à 12) (67), mais à notre connaissance, la théorie de son action n'a point été recherchée.

A un point de vue assez proche de notre travail nous pouvons citer : d'une part, les recherches de Steinkopf et Schwen, Michaelis avec de nombreux collaborateurs, sur la dégradation thermique de la molécule, d'autre part, les recherches de Schuster (13), Philips (14), Benda (15), Mamelli (16), sur les combinaisons des halogènes et des hydracides avec les acides arsiniques. Prat, en particulier (17), mettant en évidence le caractère amphotère des acides arylarsiniques, et généralisant certaines conclusions de Kappelmeier (54), nous a permis de faire entrer la dégradation sulfurique dans le cadre général de la dégradation thermique des molécules les plus diverses. Un parallélisme entre les différents mécanismes nous a permis de situer l'attaque sulfurique parmi ceux-ci et de mettre en relief le rôle respectif des phases variées de cette destruction.

Nous avons donc entrepris cette étude :

- 1° à un point de vue théorique, pour chercher : d'une part, par quel processus l'acide sulfurique arrive à détruire la molécule, d'autre part, étudier les différentes stabilités des produits initiaux ou de dégradation ; enfin, établir un parallélisme possible avec les différents organo-métalloïdiques ;
- 2° à un point de vue pratique : isoler les corps intéressants qui pouvaient éventuellement se produire.

Ce travail, qui est un travail d'étude de mécanisme de réaction, ne s'est donc pas donné comme but l'étude du phénomène global, mais, essentiellement, d'élucider par quel mécanisme intime le métalloïde arrive à l'état ultime, après une série de réactions partielles que nous avons cherché à isoler.

Je tiens, avant de commencer l'exposé de cette thèse, à remercier MM. Chéramy et Kahane pour leur aide si précieuse. A tous mes camarades de laboratoire j'adresse l'expression de mon plus amical souvenir.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE

Principe de la technique.

Nous avons suivi les disciplines de la cinétique chimique, qui nous a semblé le mode d'investigation de choix pour un travail de cette sorte, c'est-à-dire que nous avons suivi les évolutions du système en fonction du temps, à différentes concentrations et à différentes températures. Nous ne pouvions, en effet, sans une étude préalable du mécanisme, effectuer une recherche dans un milieu constamment homogène, d'où seuls s'échappent certains gaz non caractéristiques; nous ne pouvions pas, comme dans la coupure thermique simple, détecter les différentes phases en isolant directement, physiquement, le produit dégradé, rien ne nous indiquait, *a priori*, l'allure du phénomène.

Nous avons suivi la marche de la réaction en dosant les gaz émis d'une part, et, d'autre part, les variations des rapports des constituants du milieu dans différentes conditions de température et de durée.

Nous avons pour cela adopté la méthode statique en tubes scellés.

Appareillage.

a) *Chauffage*. — Nous avons chauffé jusqu'à la température d'ébullition de l'acide sulfurique concentré ($D. = 1,83$). Jusqu'à 250° nous avons utilisé le bain d'huile, au delà

l'acide lui-même, ou mieux un mélange de sulfate de potassium anhydre et d'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾, qui évite, pour la plus grande partie, l'émission de vapeurs caustiques. Pour les chauffages très prolongés nous avons utilisé le four électrique.

b) *Tubes et milieu réactionnel.* — La vitesse des réactions étant parfois très grande, l'échauffement et le refroidissement doivent être brefs, demandant une masse totale faible de matière, et une paroi mince des tubes.

Nous avons utilisé les tubes à essais ordinaires de 18 mm., qui permettent l'égalisation rapide des températures entre le contenu et le bain. La masse totale de matière devant être faible et, par suite du matériel employé, la pression interne relativement peu élevée, nous devions utiliser un petit volume d'une solution diluée. Pratiquement nous placions dans chaque tube laboratoire 2 cm³ de notre liqueur sulfurique titrée à une concentration telle, qu'après refroidissement, il y ait une légère dépression. Nous calculions, *a priori*, le volume gazeux final de la somme (SO₂ + CO₂), déduite de l'équation d'oxydation totale. Nous ne tenions pas compte du volume de vapeur d'eau, dont la tension est négligeable en présence d'acide sulfurique concentré. Nous prenions une concentration telle que le volume gazeux calculé soit égal à 30 cm³ environ au maximum. Le tube était ensuite scellé, après y avoir fait le vide, et traité comme nous le verrons dans le cours de ce travail.

Reproductibilité des résultats.

Si, en opérant avec les précautions habituelles, il est facile d'établir une série de points parfaitement régulière, il est plus difficile de comparer entre elles deux séries effectuées à

⁽¹⁾ On ajoute de l'acide sulfurique en quantité telle que le milieu fonde vers 200°.

des moments différents. Pour obvier à cette difficulté, nous n'avons jamais comparé que deux séries traitées dans le même bain.

La technique a été établie sur l'acide méthylarsonique ⁽¹⁾ sous forme de sel de sodium.

Détermination qualitative des produits d'attaque totale.

a) *Sort de l'arsenic.* — Une solution sulfurique d'arrhéнал est chauffée dans un Kjeldahl pendant un temps arbitraire (1/2 heure environ). Aucune coloration n'indique les divers stades de la destruction. Au bout de ce temps la liqueur étendue d'eau montre tous les caractères analytiques de l'anhydride arsénieux. Si la concentration est élevée il se produit au bout d'un temps plus ou moins long, un précipité cristallin qui, lui aussi, montre les mêmes caractères. La transformation est quantitative comme le montre un dosage à l'iode en milieu bicarbonaté par exemple.

b) *Nature des gaz.* — Leur nature a été déterminée sur la cuve à mercure, on constate :

1° une absorption partielle par le permanganate acide ou par l'oxyde puce de plomb : présence d'anhydride sulfuroux;

2° une absorption totale par la soude diluée du résidu de l'expérience précédente. Ce résidu gazeux donne les réactions du gaz carbonique.

Dans tous les cas l'absorption, pratiquement totale, par les alcalis dilués nous indique la seule présence de gaz acides à l'exclusion de carbures saturés et d'oxyde de carbone.

(1) Nous avons suivi dans ce cas la nomenclature de Grignard, indiquée dans son *Traité de chimie organique* (article de Courtot), réservant la désinence « onique » aux acides dérivés des arsines primaires, « inique » à ceux dérivés des arsines secondaires.

Détermination quantitative des produits d'attaque totale.

Nous avons à déterminer, après attaque totale :

- 1° l'arsenic minéral, c'est-à-dire l'anhydride arsénieux ;
- 2° l'anhydride sulfureux (indiquant l'oxydation) ;
- 3° l'anhydride carbonique (indiquant la combustion du carbone).

a) *Dosage de l'anhydride carbonique.* — L'anhydride carbonique est déterminé gazométriquement par ouverture d'un tube entier sur la cuve à mercure. Après isolement du gaz et traitement par le permanganate de potassium ou l'oxyde puce de plomb, le volume résiduel donne l'anhydride carbonique. Plus simplement le tube scellé est ouvert directement dans une solution de permanganate acidulée par l'acide sulfurique, la portion absorbable par la potasse du gaz résiduel (pratiquement la totalité) donne l'anhydride carbonique.

b) *Dosage de l'anhydride sulfureux.* — Son dosage n'a pas été effectué par gazométrie. Nous avons constaté que ce gaz en effet n'a pas une solubilité négligeable dans l'acide sulfurique concentré (18). Nous avons préféré le doser volumétriquement au moyen de l'iode en milieu bicarbonaté. A cet effet le tube est brisé dans de la lessive de soude diluée en excès. Il se forme une solution d'un mélange d'arsénite et de sulfite alcalin, en présence d'un excès de lessive de soude. Le milieu est complété à un volume connu, dont une partie aliquote traitée par un excès d'anhydride carbonique en présence de phénolphtaléine permet de déterminer la somme ($\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}$) par l'iode titré, dans le milieu bicarbonaté ainsi obtenu.

c) *Dosage de l'arsenic.* — L'arsenic est dosé sur une autre partie aliquote, acidifiée par un léger excès d'acide sulfurique et traitée par un courant de gaz inerte (anhydride carbonique, air, azote) pendant 10 minutes environ. Après

élimination de l'anhydride sulfureux, on repasse en milieu bicarbonaté, en ajoutant un très léger excès de bicarbonate de sodium, et l'on dose par l'iode ⁽¹⁾ l'arsenic trivalent que nous appellerons As^{III} .

Connaissant la somme ($\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}$) et l'arsenic trivalent, l'anhydride sulfureux est connu par différence; dans beaucoup de cas nous avons établi le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$, qui est d'ailleurs assez peu précis. Il est cependant très précieux dans la détection de produits intermédiaires; mais si, jusqu'à la valeur de 6 ou 7, il a un sens, il arrive que si l'excès d'anhydride sulfureux par rapport à l'arsenic est grand, l'erreur devient importante. Pour avoir une valeur assez précise du rapport, il faut opérer d'une façon légèrement différente. La quantité de gaz formé étant alors très grande par rapport à la quantité de produit initial, nous avons, dans certains cas, utilisé deux tubes :

- 1° Un premier ouvert, dans lequel on dosait l'arsenic trivalent seul, à partir d'une solution relativement concentrée;
- 2° un second, scellé, contenant une solution plus diluée, dans laquelle on titrait la somme ($\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}$).

Cette technique était possible par suite :

- 1° De la non-élimination de l'arsenic lors de l'attaque ⁽²⁾;
- 2° de la similitude des phénomènes se passant en tubes ouverts ou en tubes fermés. Nous n'avons pas observé, en tubes scellés, de réduction par l'anhydride sulfureux, susceptible d'établir des équilibres du type :



(tableau n° 1, p. 15).

- 3° de l'identité du phénomène, malgré des concentrations différentes en corps attaqué, le SO_4H_2 étant toujours en grand excès (v. tableau n° 2, p. 24).

⁽¹⁾ Dans une solution fortement concentrée en sel de sodium, le virage à l'iode en présence d'empois est peu net, il est bon de diluer assez fortement le milieu.

⁽²⁾ Kahane a démontré ⁽¹⁹⁾ que l'arsenic s'élimine en faible quantité en phase réductrice, mais ici cette phase n'existe pas, et le dosage s'effectue sur de grandes quantités.

Détermination des résultats d'attaque incomplète.

La technique précédente a été appliquée sans modification, l'interprétation seule diffère. Alors que, dans le cas précédent, le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ était égal à la valeur théorique donnée par l'équation d'oxydation totale, avec un arsenic trivalent dosable quantitativement, nous avons pour ce rapport, dans l'attaque incomplète, des valeurs soit égales, soit différentes de la théorie, avec déficit d'un au moins des produits finaux. L'étude des quantités absolues de ces substances et de leurs concentrations réciproques nous donnera, à un instant donné, l'état du système et nous indiquera le mécanisme probable.

Interprétation des résultats d'expérience.

Comment pourrons-nous, avec ces résultats expérimentaux, discerner le mécanisme des réactions ?

Voici quelques exemples parmi les nombreux qui peuvent se trouver :

I. *Origine de l'anhydride carbonique.* — Il peut provenir :

a) D'une décarboxylation ; il pourra s'en trouver sans production d'anhydride sulfureux. Si le groupement carbonyle est fixé sur une chaîne il n'y aura pas de changement d'état de l'arsenic qui restera organique et pentavalent ;

b) de la combustion d'un groupement organique ; il y aura alors de l'anhydride sulfureux.

II. *Origine de l'anhydride sulfureux.* — Il pourra être consécutif :

a) A une oxydation ménagée sur l'arsenic (pas d'anhydride carbonique) ;

b) à la combustion d'un groupement organique (présence d'anhydride carbonique).

Dans le premier cas nous pourrions avoir :

1° Passage de l'arsenic trivalent organique à l'état pentavalent organique ;

2° dégradation, réoxydation, sans combustion des groupements carbonés.

III. *Arsenic*. — L'arsenic sera, dans le cas général, en partie minéral, en partie organique. La suite de ce travail a montré que l'on avait toujours passage :

a) De l'arsenic trivalent organique à l'arsenic pentavalent organique ;

b) de l'arsenic pentavalent organique à l'arsenic minéral trivalent.

Nous obtiendrons la somme des arsenics trivalents lorsque nous doserons l'arsenic à l'aide de l'iode en milieu bicarbonaté. Nous allons envisager successivement les principaux cas qui peuvent éventuellement se produire et voir comment nous pourrions en déduire l'état de notre système. Nous allons citer ici quelques exemples types que nous avons eu l'occasion de rencontrer par la suite.

a) *L'arsenic reste organique*. — 1° L'arsenic trivalent diminue progressivement, il se forme de l'anhydride sulfureux mais non de l'anhydride carbonique : il y a oxydation ménagée de l'arsine. L'arsenic passe de la valence inférieure à la valence supérieure.

2° L'arsenic trivalent augmente : il y a coupure, départ d'un groupement organique dans un produit polysubstitué, sans réoxydation de l'arsenic ou combustion des groupements libérés s'il n'y a pas d'anhydride sulfureux.

3° L'arsenic pentavalent reste pentavalent, il se dégage de l'anhydride sulfureux :

a) sans anhydride carbonique : il y a dégradation, réoxydation de l'arsine, sans destruction des groupements carbonés libérés ;

b) avec anhydride carbonique, destruction des groupements carbonés.

b) *L'arsenic passe à l'état minéral.* — 1° Sans anhydride carbonique et anhydride sulfureux, il y a coupure d'un acide arsonique (Nous verrons plus loin qu'il y a toujours de l'anhydride sulfureux s'il y a plus d'un substituant).

2° Avec anhydride sulfureux, sans anhydride carbonique, il y a oxydation ménagée consécutive à la dégradation (Nous verrons plus loin qu'il se produit toujours de l'anhydride sulfureux lorsqu'il y a plus d'un substituant).

3° Avec de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique : si $\text{SO}_2/(\text{SO}_2 \text{ tot.})$ est inférieur à 1 et si SO_2/CO_2 est égal à la valeur théorique d'oxydation totale il y a destruction totale, sans terme intermédiaire, sur une fraction de la quantité initiale.

4° Si l'arsenic est minéralisé totalement et si l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux sont dégagés quantitativement, il y a une destruction complète.

Nous voyons, par ces exemples, que les résultats expérimentaux pourront être assez délicats à interpréter. Notre travail consiste à déterminer, parmi toutes les températures, celle où il se passe, si possible, une réaction, ou deux réactions aisément discernables. En procédant ainsi, de proche en proche, nous décélérons, en fonction des températures, les réactions successives qui se produisent, et les variations dans les rapports des différents constituants. C'est l'ensemble de ces données qui permettra de prévoir l'état du milieu.

CHAPITRE II

I. — ARSINES PRIMAIRES

A. — Dérivés méthylés.

Méthylarsenic.

Nous avons étudié avec soin les dérivés monométhylés, la technique a été reproduite pour tous les autres corps.

Le méthylarsenic violet $(\text{CH}_3\text{As})^n$ a été préparé par la réaction classique de réduction de l'acide méthylarsonique en milieu chlorhydrique par le réactif hypophosphoreux de Bougault (20).

Pour l'acide sulfurique concentré ($D. = 1,83$)⁽¹⁾ l'attaque a lieu à la température ordinaire. Il se dégage de l'anhydride sulfureux. La réaction est exothermique. En tube scellé l'analyse des gaz montre qu'il ne se dégage que de l'anhydride sulfureux sans anhydride carbonique. Il y a donc fixation d'oxygène sur l'arsine sans attaque du groupement méthyle. Les dosages, effectués suivant les techniques indiquées, montrent :

1° un dégagement d'une molécule d'anhydride sulfureux par molécule d'arsine ;

2° une absorption quantitative d'iode par rapport à l'arsenic (après évidemment élimination de l'anhydride sulfureux) ; le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ est égal à 1. L'équation :



où $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}} = 1$ est vérifiée.

(1) L'acide sulfurique employé a toujours été l'acide sulfurique concentré $D. = 1,83$.

Le méthylarsenic est placé dans un petit tube, lui-même placé dans un tube à sceller, contenant l'acide sulfurique concentré, dans lequel on fait le vide et que l'on scelle. Le contact produit un dégagement abondant de gaz sulfureux. Le tube est brisé sur de la soude diluée, il se produit un trouble laiteux pendant qu'il se dégage une odeur nauséuse. L'arsenic trivalent, resté organique, et l'anhydride sulfureux sont dosés comme il a été dit.

Isolement de l'oxyde. — La liqueur sulfurique, privée d'anhydride sulfureux, est neutralisée par un excès de bicarbonate de sodium ajouté peu à peu dont un grand excès donne une poudre qui, séchée, est épuisée ensuite par le benzène à l'ébullition. La solution obtenue laisse, par évaporation spontanée, à la température ordinaire, des cristaux incolores, à odeur alliagée, du système cubique (P. F. = 93° - 94°) solubles dans l'eau (faiblement), l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène (As trouvé 70 o/o ; théorique 70,7 o/o).

Auger (21) a trouvé une oxydation identique pour le méthylarsenic jaune, mais, alors que ce dernier est un produit désagréable à manipuler par sa consistance huileuse et son odeur, le méthylarsenic violet est une poudre inodore, facile à manipuler. Nous pensons que cette réaction peut être utilisée pour une préparation facile et rapide de l'oxyde de méthylarsine.

Ce premier produit d'oxydation peut être obtenu sous une autre forme. Si, en effet, on ajoute le minimum d'acide sulfurique concentré nécessaire à l'oxydation, il se forme, après refroidissement, un dépôt cristallin blanc, que l'on sépare difficilement de l'acide qui le baigne par essorage sur un filtre en verre. Ce dépôt est extrêmement déliquescent ; laissé dans l'atmosphère du laboratoire il se liquéfie rapidement et recristallise en magnifiques cristaux dans le vide sulfurique. Ces cristaux ont été analysés en les dissociant par l'eau et en dosant l'arsenic d'une part, l'acidité d'autre part.

Il suffit de prendre une quantité quelconque du produit, de le traiter par l'eau en grand excès. L'acidité est dosée par la soude titrée, on se place ensuite en milieu bicarbonaté et un nouveau titrage par l'iode donne l'arsenic trivalent :

NaOH N/10 : a) 12 cm³ ; b) 23 cm³ 5.

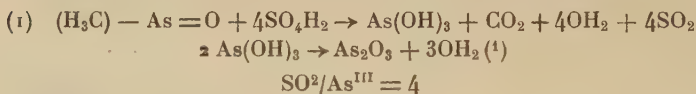
I N/10 : a) 11 cm³ 5 ; b) 22 cm³.

Il en est conclu que la formule est :



Oxyde de méthylarsine.

L'étude à plus haute température revient donc à suivre l'évolution de la destruction de l'oxyde de méthylarsine. La solution de départ est obtenue en ajoutant un excès d'acide sur du méthylarsenic et en éliminant l'anhydride sulfureux par un procédé quelconque (vide ou barbotage de gaz inerte). Le phénomène global d'oxydation est représenté par l'équation :



vérifiée, comme toutes les équations de ce type que nous étudierons par la suite, en dosant l'anhydride arsénieux et l'anhydride sulfureux. Après chauffage de 30 minutes d'une solution correspondant à 1 g. 50 d'arsénoxyde pour 100 cm³ d'acide, 2 cm³ sont prélevés pour chaque analyse.

As^{III} en iode N/20 = 13 cm³ 5. SO₂ + As^{III} (I N/20) = 66 cm³ 5
 SO₂ = (SO₂ + As^{III}) - As^{III} = 53 cm³. SO₂/As^{III} = 53/13,5 = 3,8.

Nous allons maintenant essayer d'expliquer le mécanisme en étudiant la réaction à plus basse température en notant l'absorption directe d'iode en milieu bicarbonaté, nous connaissons :

(1) Cette équation sera toujours sous-entendue par la suite.

TABLEAU I

Oxyde de méthylarsine (¹).

Température	Temps min.	As ^{III}	As o/o	So ₂ + As ^{III}	So ₂	So ₂ o/o	So ₂ /As ^{III} tot.	Observations
150°	0	7,4	100 0/0	7,4	0	0 0/0	0	Il tend à se dégager une molécule de So ₂ par molécule de produit mis en jeu car So ₂ /As tot. tend vers 1.
	5	5,3	68 o/o	5,7	0,4	1,4 o/o	0,054	
	10	4,5	64 »					
	15	4,2	60 »	6,7	2,5	8,4 »	0,33	
	20	4	57 »					
	25	3,7	49 »	7,3	3,6	12,1 »	0,5	
	30	3,1	41 »					
	35	3,1	41 »	7,5	4,4	14,3 »	0,6	
	40	2,5	33 »					
	45	2,2	28 »	8	5,8	19 »	0,78	
	50	2	26 »	8,5	6,5	21 »	0,87	
	Th (²)	7,4	100 »	37,0	29,6	100 »	4	
180°	0	7,4	100 0/0	7,4	0	0 0/0	0	Il se dégage un peu plus d'une molécule de So ₂ par molécule de produit initial. So ₂ /As tot. dépasse 1.
	5	5	66 o/o	7,5	2,5	8,4 o/o	0,33	
	10	3,7	49 »	7,7	4	13 »	0,54	
	15	3,1	41 »	8	4,9	16,6 »	0,66	
	20	3	40 »	8,3	5,3	18 »	0,71	
	25	3,5	49 »	10,5	7	23 »	0,99	
	35	4	57 »	11,3	7,3	25 »	1	
	60	5	66 »	12,9	7,9	26 »	1,06	
	70	6	80 »	13,8	7,8	25 »	1,05	
	80	6,5	87 »	14,8	8,3	27 »	1,1	
	90	7	94 »	15	8	26 »	1,08	
	Th	7,4	100 »	37	29,6	100 »	4	

(¹) Résultats exprimés en centimètres cubes d'iode N/20.

(²) Th = quantité théorique qui se produirait si la réaction était totale

TABLEAU I (suite).

Température	Temps min.	As ^{III}	As o/o	So ₂ + As ^{III}	So ₂	So ₂ o/o	So ₂ /As ^{III} tot.	Observations
200°	0	15	100 0/0					Ici de même So ₂ /As tot. dépasse 1.
	2	12	80 0/0					
	5	7,7	51 »					
	10	6	40 »					
	15	7,7	51 »	23,5	15,8	26,7 0/0	1	
	20	9	60 »					
	25	10,8	72 »					
	30	11,5	76 »	29	19,5	30 »	1,3	
	Th	15	100 »	75	60	100 »	4	

Expériences effectuées en tubes ouverts :

	Temps min.	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
190°	As ^{III}	15	11,4	8,7	6,8	6,3	6,7	7,5	9,2	10	12,5	13,3	14,2
	As ^{III} o/o	100 0/0	75	57	45	41	45	50	68	75	83	88	93
210°	As ^{III}	15	6,7	10,6	12	14,7							
	As ^{III} o/o	100	45	70	80	99							

1° l'arsenic trivalent, minéral et organique, qui se dose en bloc ;

2° la somme (SO₂ + As^{III}), anhydride sulfureux plus arsenic trivalent ;

3° la différence de ces deux dernières valeurs donnant l'anhydride sulfureux.

Nous obtiendrons ainsi à chaque instant trois points, et, pour chaque température, trois courbes caractéristiques, obtenues en portant en abscisses le temps et en ordonnées

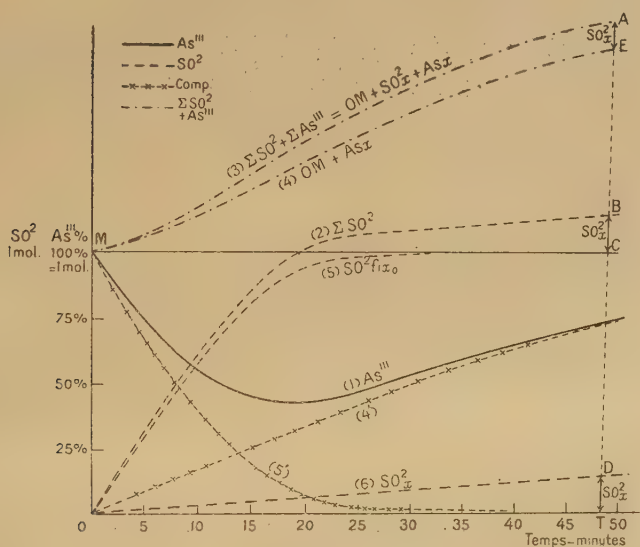
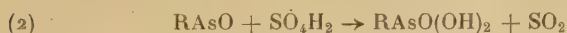


Fig. 1. — Oxyde de méthylarsine. Mécanisme de destruction.

le volume du réactif titrant exprimé en p. o/o et en atome d'arsenic et molécules d'anhydride sulfureux ($\text{As } 100 \text{ o/o} = 1 \text{ at.} = 1 \text{ mol. SO}_2$, etc.) la première molécule d'anhydride sulfureux coïncidant avec un atome d'arsenic (voir fig. n° 1).

Une molécule d'anhydride sulfureux se dégageant quand un atome d'oxygène se fixe sur l'arsenic, la réaction d'oxydation ménagée :



ne sera pas détectée par un indice d'iode, le pouvoir d'absorption du milieu pour le réactif titrant restant constant.

On pourra écrire l'équation qui sera vraie à toute température.

$$\text{SO}_2 (\text{fix. O}) + \text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}} = \text{constante} = \text{OM.}$$

$\text{SO}_2 (\text{fix. O})$ = volume d'iode correspondant à l'anhydride sulfureux de l'équation (2), anhydride sulfureux de fixation d'oxygène sur l'arsenic.

$\text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}}$ = volume d'iode correspondant à l'arsenic trivalent de l'arsénoxyde. OM représente l'ordonnée correspondant à 100 o/o d'arsenic ou à 1 molécule d'anhydride sulfureux et à 1 atome d'arsenic.

Voici ce que nous avons obtenu.

De 150° à 190° :

1° la somme ($\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}$) croît à partir du point M ;

2° l'arsenic décroît lentement. Au bout d'un certain temps la courbe devient pratiquement un palier, la quantité de gaz sulfureux dégagé tend vers une molécule pour une molécule de produit initial, c'est-à-dire que le rapport SO_2/As total tend vers 1 et même dépasse cette quantité. Ces résultats montrent :

1° une oxydation très légère surajoutée à l'oxydation principale de l'arsénoxyde par fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'arsine ;

2° une réaction intéressant l'arsenic puisque celui-ci ne devient pas totalement indosable directement.

A 190° on obtient un phénomène plus net (fig. n° 1, tableau n° 1).

La courbe (1) de l'arsenic trivalent passe par un minimum.

$$(1) = \text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}} + \text{As}_x^{\text{III}}.$$

$\text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}}$ = arsenic trivalent organique.

As_x^{III} = arsenic trivalent dont nous ne connaissons pas la nature.

Cette courbe, avec minimum, paraît donc être la résultante de deux courbes traduisant : l'une, le passage de l'arsenic tri-

valent organique à l'arsenic pentavalent organique, et tendant à diminuer l'absorption d'iode; l'autre, l'apparition d'un arsenic trivalent tendant à augmenter cette absorption.

La première réaction $\text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}_{\text{org.}}^{\text{V}}$ peut être suivie par le dégagement d'anhydride sulfureux. Pour cela on dose la somme $(\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}})$ qui donne une courbe (n° 3) croissant régulièrement, dont la différence avec la courbe n° 1 permettra d'établir la courbe du dégagement de l'anhydride sulfureux (n° 2).

Courbe n° 2 de l'anhydride sulfureux. — Cette courbe est obtenue par le calcul; elle est donnée par la différence entre la somme $(\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}})$ et As^{III} :

$$(2) = (\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}) - \text{As}^{\text{III}}.$$

A un moment où la fixation de l'oxygène sur l'oxyde de méthylarsine est certainement terminée, on constate un excès BC d'anhydride sulfureux, dont nous ne connaissons pas l'origine, et que nous appellerons SO_{2x} .

$$[(2) = \Sigma \text{SO}_2 = \text{SO}_{2x} + \text{SO}_2 (\text{fix. O})].$$

Courbe n° 3 $(\Sigma \text{SO}_2 + \Sigma \text{As}^{\text{III}})$. — Elle croît régulièrement et part du point M. Nous savons que l'anhydride sulfureux total est égal à $\text{SO}_{2x} + \text{SO}_2 (\text{fix. O})$, d'où :

$$(3) = \text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}} + \text{As}_{\text{min.}}^{\text{III}} + \text{SO}_{2x} + \text{SO}_2 (\text{fix. O}) = \text{OM} + \text{As}_x^{\text{III}} + \text{SO}_{2x}.$$

Pouvons-nous, avec ces données expérimentales, élucider le mécanisme, dissocier entre elles toutes les réactions partielles? C'est-à-dire : pouvons-nous représenter graphiquement chaque réaction indépendamment de tout ce qui se passe dans le milieu. Pour cela (fig. 1) considérons le système à un instant T où la seconde réaction (de production de l'arsenic trivalent inconnu) est presque terminée, donc *a fortiori* la première (la fixation d'oxygène sur l'arsenic). Notons SO_{2x} . Nous pouvons avoir un point E tel que $\text{AE} = \text{BC} = \text{SO}_{2x}$; de même un point D tel que $\text{DT} = \text{BC} = \text{SO}_{2x}$. Construisons la courbe OD qui est sensiblement

une droite et qui donne SO_{2x} à chaque instant. Enlevons SO_{2x} à la courbe (3), on a la courbe (4).

$$(4) = \text{ME} = \text{OM} + (\text{SO}_{2x} + \text{As}_x^{\text{III}}) - \text{SO}_{2x} = \text{OM} + \text{As}_x^{\text{III}}.$$

Si nous effectuons une translation égale à OM de la courbe (4), c'est-à-dire si nous construisons une courbe parallèle ayant son origine en O, nous aurons la courbe 4',

$$(4') = \text{OM} + \text{As}_x^{\text{III}} - \text{OM} = \text{As}_x^{\text{III}}$$

qui représentera uniquement l'apparition de l'arsenic trivalent de nature inconnue et qui sera donc une composante de la courbe (1).

D'autre part, retirons à chaque instant SO_{2x} à la courbe (2), nous aurons la courbe (5).

$$(5) = \text{SO}_2 (\text{fix. O}) + \text{SO}_{2x} - \text{SO}_{2x} = \text{SO}_2 (\text{fix. O})$$

(5) représentera uniquement le dégagement d'anhydride sulfureux consécutif à l'oxydation de l'arsénoxyde en acide arsonique (1), indépendamment de tout ce qui se passe dans le milieu.

Comme $\text{SO}_2 (\text{fix. O}) + \text{As}_{\text{org.}}^{\text{III}} = \text{OM}$ la courbe complémentaire de (5), que nous appellerons (5'), traduira le passage de l'arsenic organique trivalent, titrable directement, en arsenic pentavalent, c'est la seconde composante de (1).

La courbe 4' traduit le passage de l'arsenic de l'état pentavalent à l'état As_x . Enfin OD (6) est le dégagement de SO_{2x} .

Nous avons donc, dans le milieu, trois réactions successives :

1° une première traduite par la courbe n° 5, qui correspond à l'oxydation de l'arsénoxyde ;

2° une seconde représentée par (4') qui montre la transformation du dérivé d'oxydation de l'arsénoxyde ;

3° une dernière (courbe 6) qui indique la destruction d'un dérivé formé dans la réaction précédente.

Températures plus élevées que 190°. — A plus haute température (fig. 2), la courbe de l'arsenic présente une allure

de plus en plus aiguë, l'ordonnée du minimum remonte. A une certaine température cette courbe se confond instantanément avec la droite MA ; c'est-à-dire que l'attaque porte

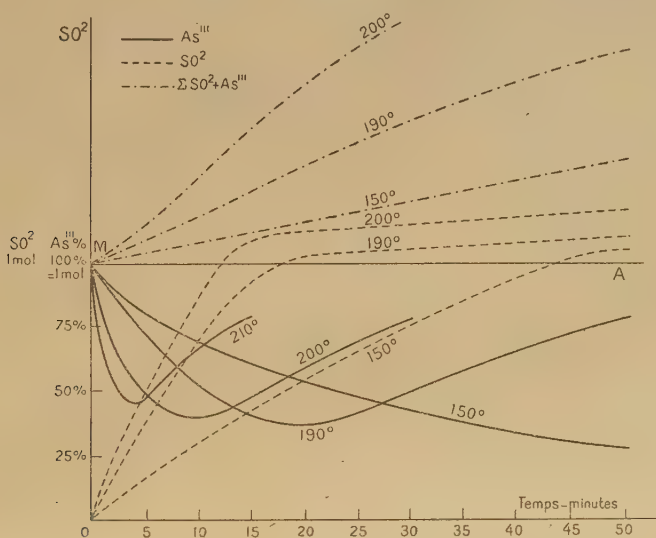


Fig. 2. — Oxyde de méthylarsine. Vitesse d'attaque à différentes températures.

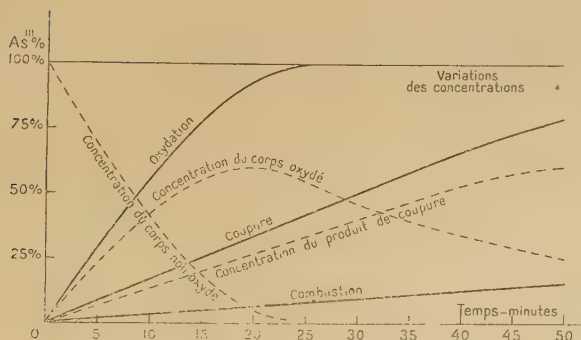


Fig. 3.

uniquement sur le dérivé oxydé de l'oxyde de méthylarsine.

On peut déduire facilement de ces graphiques les concentrations respectives des différents constituants (fig. 3).

Isolement du premier corps intermédiaire. — L'oxydation de l'oxyde de méthylarsine donne de l'acide méthylarsonique. Nous avons identifié ce produit. La fixation à 150°-190° d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'arsine renforce cette hypothèse.

Une solution de titre connu en arsénioxyde est chauffée à 150° pendant 45 minutes environ ; refroidie elle est étendue d'eau, traitée par un courant de gaz inerte, qui élimine le gaz sulfureux pouvant rester, neutralisée par de la soude, traitée par un excès d'anhydride carbonique et évaporée à sec. Le résidu est repris par l'alcool. Cette dernière solution est évaporée à siccité et le résidu repris par l'eau. On peut caractériser l'acide méthylarsonique par l'action du réactif hypophosphoreux et par la précipitation du sel de calcium, insoluble à chaud.

Acide méthylarsonique.

L'attaque à plus haute température revient donc à celle de l'acide méthylarsonique.

Dans l'acide bouillant la destruction totale est représentée par l'équation d'oxydation totale :



établie en dosant l'anhydride arsénieux et l'anhydride sulfureux après attaque complète. Les résultats sont figurés par les courbes obtenues en portant en abscisses le temps et en ordonnées le pourcentage d'anhydride arsénieux et d'anhydride sulfureux par rapport aux quantités données par l'équation globale d'attaque. L'évolution est représentée par deux courbes.

L'examen de ces graphiques conduit aux observations suivantes :

1° L'arsenic passe d'une façon pratiquement instantanée à l'état directement titrable (fig. 4).

2° Les courbes se rapportant à l'anhydride sulfureux et à l'anhydride arsénieux montrent un décalage d'ailleurs plus accentué à des températures plus basses (fig. 4). Les dosa-

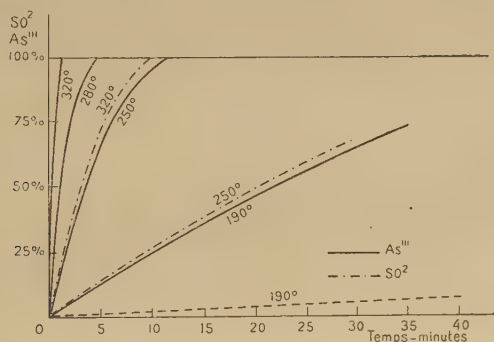


Fig. 4. — Attaque de l'acide monométhylarsinique.

ges pratiqués avant la fin de la réaction font apparaître un déficit d'anhydride sulfureux par rapport à l'arsenic titrable directement. $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ est alors inférieur à la valeur donnée par l'équation d'oxydation totale, qui ne représente donc plus le phénomène. Ces résultats suggèrent l'existence de deux réactions successives :

- 1° une réaction (a) traduite par l'évolution de l'arsenic ;
- 2° une réaction (b) indiquée par le dégagement de l'anhydride sulfureux, correspondant à l'oxydation des produits résultant de (a).

Ces deux réactions sont dissociables. A 190° par exemple le dégagement de l'anhydride sulfureux est négligeable. La réaction (a) se produit pratiquement seule (fig. 4). $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ tend vers zéro. Il n'y a pas destruction notable du groupement

TABLEAU II

Acide méthylarsonique (1).

	Concentration simple							Concentration double						
	Temps min.	As ^{III}	As ^{III} o/o	So ₂ + As ^{III}	So ₂	So ₂ o/o	So ₂ /As ^{III}	T	As ^{III}	As ^{III} o/o	So ₂ + As ^{III}	So ₂	So ₂ /As ^{III}	
SO ₂ H ₂ bouil- lant	2	6,6	100	13,2	6,6	32	1	2	13,6	100	27,1			
	5	»	»	21,2	14,6	78	2,2	5	»	»	43,2			
	10	»	»	24,8	18,2	90	2,8	10	»	»	47,1			
	20	»	»	27	20,4	100	3	20	»	»	55			
	Th	6,6	100	27,2	20,6	100	3	Th	13,6	100	54,4	41,2	3	
280°	5	6,9	100	10,4	3,5	16,5	0,5	5	13,6	100	20	6,4	0,47	
	10	6,8	»	12,9	6,1	20	0,9	10	»	»	27,2	13,6	1	
	15	»	»	16	9,2	43	1,3	15	»	»	31,8	18,2	1,34	
	20	»	»	18,5	11,7	55	1,7	20	»	»				
	Th	6,8	100	28	24,2	100	3	Th	13,6	100	54,4	41,2	3	
250°	5	8,5	100	9,2	0,7	2,6	0,08	5	17,5	100	18,5	1	0,056	
	10	»	»	10,7	2,2	10	0,26	10	»	»	20,1	2,6	0,14	
	15	»	»	11,3	2,8	10,5	0,32	15	»	»	23,3	5,8	0,33	
	20	»	»	12	3,5	13	0,4	20	»	»	24,3	6,8	0,38	
	25	»	»	12	3,5	13	»	25	»	»	23,5	6	0,34	
	30	»	»	13	4,5	17	0,52	30	»	»	27,2	9,7	0,55	
	Th _e	8,5	100	35	26,5	100	3	Th	17,5	100	70	52,5	3	

210°	5	6	48	0/0	6,2 12,3 13,8 14,2	traces	0	0	5	12,1 24,6 25 26,5	48	0/0	12,8 28 26,5 27	traces	0
	10	12,3	98	»	»	»	»	»	10	»	98	»	»	»	»
	15	13,5	»	»	»	»	»	»	15	»	»	»	»	»	»
190°	20	13,8	»	»	»	»	»	»	20	»	»	»	»	»	»
	Th	43,5	100	»	56	42,4	100	3	Th	27	400	»	108,9	82,4	3
	5	1,7	8,4	0/0	La somme So ₂ + As ^{III} est égale à As ^{III}	0	0	0	5	3	8	0/0	La somme So ₂ + As ^{III} est égale à As ^{III}	0	0
160°	10	3,5	17	»	»	»	»	»	10	5,6	15,4	»	»	»	»
	15	6,5	36	»	»	»	»	»	15	11	33	»	»	»	»
	20	8,5	45	»	»	»	»	»	20	14,4	42	»	»	»	»
150°	30	12,5	65	»	»	»	»	»	30	23	67	»	»	»	»
	40	14	79	»	»	»	»	»	40	25	73	»	»	»	»
	Th	47,5	100	»	72,5	55	100	3	Th	34	400	»	145	141	3
140°	10	1,2	6	0/0	id.	0	0	0	10	2,3	6	0/0	»	0	0
	15	2,1	11	»	»	»	»	»	15	4,1	11	»	»	»	»
	25	3,2	17	»	»	»	»	»	25	6,2	15	»	»	»	»
130°	40	4,6	23	»	»	»	»	»	40	9,2	23	»	»	»	»
	Th	20	100	»	82,8	62,8	100	3	Th	40	400	»	165,6	125,6	3

Observations. — Outre les résultats généraux, on constate qu'une concentration double donne des résultats identiques.

(1) Les résultats sont exprimés en centimètres cubes d'iode N/20.

carboné. Il se forme quantitativement, au bout d'un certain temps, de l'anhydride arsénieux, isolé et caractérisé, et un corps intermédiaire, non détruit dans ces conditions, qui s'oxyde à plus haute température.

Recherche du corps intermédiaire. — Nous avons déjà des renseignements sur sa nature :

1° Ce n'est pas un dérivé arsenical, puisque nous opérons dans un milieu où l'arsenic est minéralisé quantitativement.

2° Ce n'est pas un dérivé d'oxydation, puisqu'il ne se dégage pas d'anhydride sulfureux, il faudra donc, pour l'oxyder, un nombre d'atomes d'oxygène équivalent au nombre nécessaire pour oxyder l'acide méthylarsonique. Ce corps ne peut donc être que du méthanol, ou l'un de ses dérivés, formé en milieu sulfurique.

Après chauffage à 180°, pendant trois quarts d'heure, le milieu est introduit dans un appareil à distiller, dilué avec de la glace ⁽¹⁾ et alcalinisé ⁽²⁾; par distillations successives on concentre le produit volatil. Le distillat réduit quantitativement le bichromate de potassium par rapport au produit initial mis en jeu ⁽³⁾. Après oxydation ménagée, la fuchsine de Schiff est recolorée. Par addition d'acide salicylique au milieu sulfurique concentré, on obtient une odeur de salicylate de méthyle, caractères qui nous permettent de songer à la présence de méthanol. D'ailleurs la vitesse d'oxydation sulfurique du méthanol pur est semblable à la vitesse de combustion de ce corps intermédiaire (v. p. 61) (combustion des groupements carbonés).

En résumé, la première réaction partielle peut donc s'écrire schématiquement :



Cette réaction est traduite par le passage de l'arsenic de

(1) La dilution de l'acide sulfurique par addition de glace ne produit pas de chaleur.

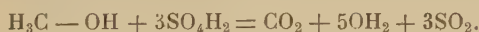
(2) Pour éviter le départ de petites quantités d'anhydride sulfureux.

(3) Par la méthode de Nicloux.

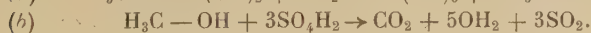
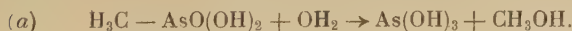
l'état pentavalent organique à l'état trivalent minéral. Elle ne correspond pas à un phénomène d'oxydation et doit donc pouvoir être vraisemblablement effectuée par un acide non oxydant. Effectivement l'acide phosphorique, à 95 o/o, coupe l'acide méthylarsonique suivant le même schéma. La technique suivie est la même que celle indiquée page 4. A 250° la coupure est rapide.

Il est à remarquer que la chaleur seule suffit pour produire ce dédoublement (Baud, 22), si bien que l'on peut se demander si l'acide en est responsable. Quoi qu'il en soit, nous avons ici une minéralisation de l'arsenic sans aucune oxydation.

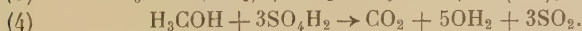
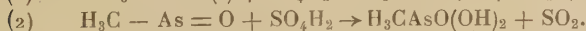
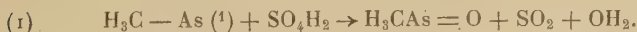
La seconde réaction (b) est l'oxydation sulfurique du méthanol. A 250° la coupure (a) étant pratiquement instantanée, l'évolution du système est fonction uniquement de l'évolution de cette oxydation. La réaction (b) a été vérifiée par l'étude de l'attaque de l'alcool méthylique (v. p. 64). Le terme final est représenté par :



En résumé, la destruction de l'acide méthylarsonique peut s'écrire :



Revenant alors au méthylarsenic, nous voyons que l'attaque globale peut se dissocier en quatre réactions successives schématiques :



Remarquons : 1° que si nous écrivons la réaction théo-

(1) Nous avons négligé le degré de polymérisation pour simplifier les équations.

rique, en représentant l'acide méthylarsonique sous sa forme hydratée :



elle est parallèle à :



parallélisme qui a été utilisé plus loin au point de vue théorique (v. p. 73) ;

2° qu'il n'y a pas d'oxydation sur le CH_3 — avant la coupure, dans ce cas il y aurait eu dégagement d'anhydride sulfureux, et l'arsenic serait resté organique et pentavalent.

B. — Dérivés éthylés.

Les résultats sont identiques à ceux donnés pour les dérivés méthylés.

L'éthylarsenic obtenu d'une façon identique au méthylarsenic, montre une oxydation parallèle, mais qui paraît débiter seulement après un léger tiédissement de l'acide sulfurique.

Oxyde d'éthylarsine.

Il a été préparé par la technique de Steinkopf et Mieg (24), par action du carbonate de sodium sur l'éthyldichlorarsine en milieu benzénique.

L'acide sulfurique ajouté à de l'oxyde d'éthylarsine produit un trouble blanc.

I. *Action à froid.* — Par une technique identique à celle suivie pour l'oxyde de méthylarsine, nous avons constaté la formation d'un composé qui paraît répondre à la formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$.

II. *Attaque à chaud.* — A 150°, un minimum, comparable à celui donné par l'oxyde de méthylarsine pour l'arsenic trivalent, indique un mécanisme analogue ; mais le minimum est beaucoup moins accusé, par suite d'une coupure plus rapide entre le groupement et l'arsenic.

Acide éthylarsonique.

Il a été préparé par oxydation de l'éthyldichlorarsine par l'acide nitrique dilué suivant la méthode de La Coste (25). Les résultats obtenus montrent une coupure plus rapide que pour le dérivé méthylé correspondant (voir tableau n° III).

TABLEAU III

Acide éthylarsonique.

	Temps min.	As ^{III} IN/40	As o/o	So ₂ +As ^{III} IN/20	So ₂ IN/40	So ₂ o/o	$\frac{\text{So}_2}{\text{As}^{\text{III}}}$
SO ₄ H ₂ bouillant	5	5	100 o/o	9,5	14	44 o/o	2,4
	10	5,2	»	13,2	21,4	68 »	4,1
	15	5,3	»	14	22,8	73 »	4,3
	20	5,2	»	15,5	26	83 »	5
	25	5,2	»	17,5	30	96 »	5,7
	30	5,2	»	17,5		100 »	6
	35	5,2	»	17,5		»	»
	40	5,2	»	17,5		»	»
	Th	5,2	100 0/0	17,5	31,2	100 »	6
250°	10	5,2	100 o/o	6,8		26 o/o	1,6
	20	»	»	8,7	12,2	39 »	2,3
	30	»	»				
	40	»	»	10,4	15,6	50 »	3,7
	50	»	»	11,2	17,2	55 »	4,6
	60	»	»	12,7	20,2	64 »	4,8
	70	»	»	13,8	22,4	71 »	5,4
	80	»	»	14,75	24,3	77 »	5,7
	Th	5,2	100 0/0	17,5	31,2	100 »	6
200°	5	6,2	59 o/o	6,4	traces	traces	0
	10	9	75 »	9,2	»	»	»
	15	10	99 »	10,5	»	»	»
	Th	10,4	100 »	10,5	31,2	100 0/0	6

Par des techniques analogues nous avons constaté la présence de deux réactions successives suivant le schéma :



La présence de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a été constatée :

1° par une vitesse de combustion comparable à celle de l'éthanol;

2° par la formation d'iodoforme.

Homologues supérieurs.

Les acides propyl- et butylarséniques ont été préparés par la méthode de Quick et Adams (26), Valeur et Delaby (27), par action de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin sur les bromures d'alcoyle correspondants.

Ces deux acides montrent une vitesse de coupure extrêmement élevée et qui croît avec la longueur de la chaîne. L'acide butylarsonique est coupé instantanément à 150° alors que l'acide méthylarsonique est stable à cette température (1).

Avec le groupement en C_3 le charbonnement commence et devient accentué avec le groupement en C_4 .

Acide phénylarsonique. — Nous avons voulu étudier avec ce produit la stabilité d'un acide aromatique ne charbonnant pas avec l'acide sulfurique. La liaison $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{As}$ est extrêmement stable. Il se forme, mais avec une grande lenteur, de l'anhydride arsénieux (2).

Il est à peu près certain que les dérivés moins oxygénés que l'acide phénylarsonique donneraient des phénomènes ana-

(1) La coupure plus rapide d'un groupement plus lourd est à rapprocher des coupures des amines où le radical $\text{C}_2\text{H}_5 -$ est éliminé plus rapidement que CH_3 (3).

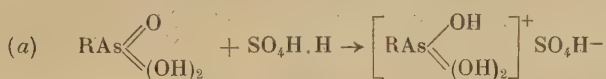
(2) Résultat à rapprocher de la coupure thermique des arsenicaux où le radical aryl est coupé plus difficilement qu'un radical alcoyl.

logues à ceux que nous avons observés avec les acides méthylés et éthylés.

En résumé tous les acides arsoniques donnent de l'anhydride arsénieux. Il y a coupure, sans oxydation consécutive à cette coupure. Comme le montrent les dérivés méthylés et éthylés, on peut écrire celle-ci :



En appliquant la théorie de Kappelmeier, généralisée par Prat (17), nous écrirons qu'un acide arsonique prend en milieu acide une structure de sel d'arsonium ⁽¹⁾ :



qui se dégrade suivant l'équation (b) :



*
*
*

II. — ARSINES SECONDAIRES

Cacodyle.

Le cacodyle a été préparé par réduction de l'acide cacodylique par le réactif hypophosphoreux. Il a été également préparé, simultanément avec de la triméthylarsine, par chauffage à sec, en atmosphère inerte, du méthylarsenic (Valeur et Gailliot (28), Auger (29)).

⁽¹⁾ Nous écrirons par la suite ceux-ci en solution sulfurique concentrée comme des sels d'arsonium différemment substitués (voir Prat (17) et p. 69 la bibliographie prise à cet auteur).

Attaque à froid.— Si, à de l'acide sulfurique en excès ⁽¹⁾, on ajoute en agitant, en atmosphère inerte, du cacodyle, on constate une attaque intense avec émission d'anhydride sulfureux. Lorsque la réaction est terminée, un dosage à l'iode, en milieu bicarbonaté, montre que le milieu ne contient pratiquement pas d'arsenic dosable par rapport à la quantité totale de l'arsenic. Tout le métalloïde est donc sensiblement à l'état pentavalent, non dosable directement.

Nous avons recherché l'acide cacodylique. Le milieu dilué est neutralisé avec du bicarbonate de sodium, évaporé à sec, et la poudre sèche obtenue épuisée à l'alcool absolu. La solution alcoolique évaporée donne un résidu qui, repris par l'eau et réduit par le réactif hypophosphoreux, redonne du cacodyle.

L'étude à plus haute température revient donc à étudier l'attaque de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique ou diméthylarsinique.

Une étude identique à celle suivie pour l'acide méthylarsonique montre, à la température de 315° :

- 1° Le passage quantitatif en 10 minutes de l'arsenic organique à l'état minéral, comme l'avait déjà vu Tiollais (12) ;
- 2° La valeur constante du rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ égale pendant l'évolution rapide du système à celle déduite de l'équation totale (a) :



Il n'y a pas décalage entre les deux courbes (fig. n° 4).

A plus basse température, il existe, comme pour l'acide méthylarsonique, deux réactions successives signalées par le déficit d'anhydride sulfureux par rapport à l'anhydride

(1) Si, au contraire, on ajoute de l'acide sulfurique sur du cacodyle en excès, on a une réduction complète de l'acide qui va jusqu'au stade H_2S .

TABLEAU IV

Acide diméthylarsinique.

Température	Temps min.	As ^{III} IN/40	As ^{III} o/o	So ₂ +As ^{III}	So ₂	So ₂ o/o	$\frac{So_2}{As^{III}}$
So ₂ H ₂ bouillant	2	3,2	34 o/o	11	9,4	32 o/o	5,5
	5	7	75 »	31	27,3	73 »	7
	10	9,7	98 »	39	25,2	100 »	7
	15	9,7	100 »	40	35,1	100 »	7
	20	9,8	100 »	»	35	100 »	7
	Th	10	100 »	40	35	100 »	7
280° a)	5	4,4	44 o/o	4,2	2	5,8 o/o	1
	10	6,9	58 »	8,8	5,4	17 »	1,5
	15	7,5	76 »	15,1	11,3	32 »	2,8
	20	8,2	83 »	17,3	13	37 »	3,1
	25	8,7	90 »	21,2	16,8	52 »	3,9
	Th	9,8	100 »	40	35	100 »	7
	5	8	41 »	10,6	6,6	9,4 »	1,4
	10	11,4	58 »	16,7	11	15,7 »	1,9
	15	14,6	76 »	24,8	17,9	25 »	2,3
	20	16,8	83 »	34,2	25,8	36,8 »	2,6
	25	17,6	90 »	40,2	31,4	56 »	4,3
	Th	19,6	100 »	80	70,8	100 »	7
250°	5	4	10 o/o	7,6			
	10	8,8	23 »	11	3,2		
	15	13,2	34 »	16	4,4	2,2 o/o	0,8
	20	16	40 »	21	8	5,7 »	1
	25	20	50 »		11	7,2 »	1,1
	Th	40	100 »	160	140	100 »	7
220°	10	0,6	3,1 o/o	0,7	0,4	0,3 o/o	0,6
	20	1,2	5 »	1,6	1,0	0,7 »	0,8
	30	2	1 »	2,4	1,4	1 »	1,4
	60	4,2	10 »	4,4	2,3	1,6 »	1
	Th	40	100 »	160	140	100 »	7
190°	120	1,4	3,3 o/o	1,5	0,8	0,5 o/o	1
	300	2,4	6 »	2,7	1,5	1 »	1,1
	420	3,8	9 »	4	2	1,4 »	1,1
	Th	40	100 »	160	140	100 »	7

Sauf pour As^{III} seul, les résultats sont exprimés en centimètres cubes d'iode N/20.

arsénieux (fig. n° 4) mais on observe la formation de ces deux corps même à des températures où le groupement carboné n'est pas sensiblement attaqué. Pour des températures décroissantes le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ tend vers 1. La première oxydation est à la fois de coupure et d'oxydation, elle donne naissance, comme précédemment, à du méthanol et peut s'écrire :

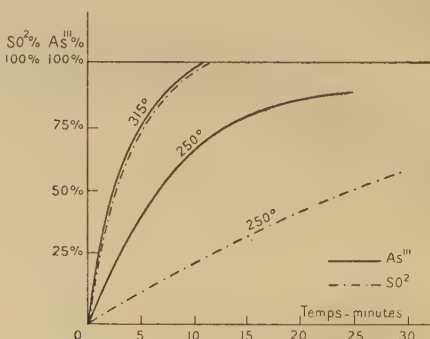
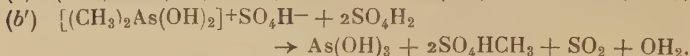
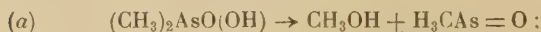


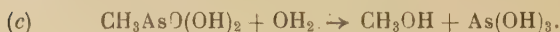
Fig. 5. — Attaque de l'acide diméthylarsinique.

Comment pouvons-nous expliquer cette formation d'anhydride sulfureux consécutive à une oxydation ménagée se produisant simultanément avec la coupure ?

Pour établir une théorie de travail nous nous sommes basé sur tous les résultats observés dans la dégradation thermique des arsenicaux et en particulier de la dégradation thermique alcaline du cacodylate de sodium (Auger (50)), c'est-à-dire sur l'hypothèse d'une suite de désalcoylations successives. Dans notre cas nous pouvons penser qu'il y avait la suite de réactions suivantes :



L'acide étant coupé, comme il a été vu précédemment :



Les réactions (b) et (c) étant plus rapides que (a) et se produisant aussitôt que cette dernière est effectuée, le départ du premier groupement méthyl suffirait à déclencher toute la dégradation. Pour confirmer ce mécanisme il nous fallait modifier les vitesses de coupures l'une par rapport à l'autre, et si possible en annuler une.

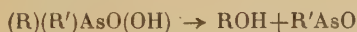
Nous pouvions *a priori* réaliser ce dessein en modifiant :

1° la nature des groupements liés à l'arsenic ;

2° le milieu d'attaque. En effet, si nous remarquons que la réaction b est une oxydation, nous pourrions dissocier ainsi la seconde coupure en faisant agir un agent non oxydant.

3° chercher un catalyseur approprié modifiant une des vitesses.

1° *Nature des groupements liés à l'arsenic.* — Nous avons vu que certains groupements étaient plus labiles que d'autres, mais nous devons remarquer que la grande instabilité d'un groupement monosubstituant ne lui confère pas forcément une égale instabilité dans un ensemble de groupements fixés sur l'arsenic. Il est à prévoir que le ralentissement de coupure donné par un groupement voisin est tel que l'acide arsonique de dégradation est alors lui-même instable. Dans ce cas nous avons un phénomène identique de double désalcoylation simultanée. Le phénomène observé pourra d'ailleurs être extrêmement variable. A la réaction de coupure fondamentale :



pourront s'ajouter une partie des réactions secondaires que nous connaissons, et même leur ensemble.

Nous avons cependant étudié l'acide méthyléthylarsinique, préparé par la méthode de Guerbet (30), par action du chlorure d'éthyle sur l'oxyde de méthylarsine en milieu alcalin. Nous avons obtenu des résultats assez peu nets, mais plutôt comparables à ceux de l'acide cacodylique.

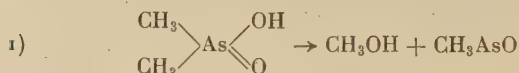
Il est probable que l'acide méthylphénylarsinique aurait pu nous donner une solution.

2° *Nature de l'agent destructeur.* — Pour simplifier le phénomène global et supprimer les réactions secondaires, il nous a semblé que l'action d'un acide non oxydant, tel que l'acide phosphorique, donnerait la solution plus clairement. Nous avons utilisé l'acide phosphorique à 95 o/o. Le cacodylate de sodium est ajouté à l'acide, un excès d'acide cristallisé est ajouté, on liquéfie avec quelques gouttes d'eau et on filtre. Après chauffage à 315°-320° pendant un quart d'heure, l'arsenic est devenu quantitativement titrable par l'iode, mais il n'est pas minéralisé comme on le constate par passage de l'hydrogène sulfuré dans une partie aliquote diluée avec de l'eau.

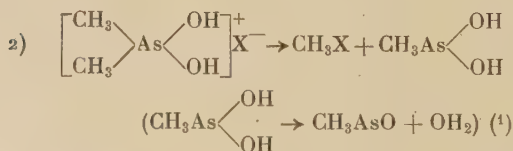
L'arsine formée a été identifiée par la technique suivante :

La solution phosphorique est chauffée durant un quart d'heure dans un bain d'acide sulfurique bouillant. Après refroidissement et dilution, la neutralisation s'effectue avec du bicarbonate de sodium. Après évaporation à siccité, la poudre obtenue est épuisée avec de la benzine à l'ébullition. La solution benzénique, par évaporation spontanée, laisse des cristaux du système cubique, identifiés à l'oxyde de méthylarsine [P. F. = 93° ; As 69,5 o/o ; théorie 70,7 o/o].

La réaction sera donc représentée schématiquement, soit par :



soit par :

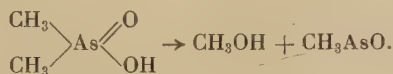


(1) Cette équation sera sous-entendue par la suite.

suivant que l'on tient compte de la formation d'un sel d'arsonium (équation 2) ou non (équation 1). X^- étant ici PO_4H^- .

Ce résultat nous permet d'expliquer l'action oxydante de l'acide sulfurique. Dans une première phase il y aura, par analogie avec l'attaque phosphorique, coupure suivant l'équation (2), X^- étant ici SO_4H^- mais, alors qu'en milieu phosphorique, aucun phénomène d'oxydation ne peut se produire, en milieu sulfurique, l'oxyde de méthylarsine est réoxydé en acide méthylarsonique, comme nous l'avons vu page 22, celui-ci se dégradant alors suivant le mécanisme déjà étudié.

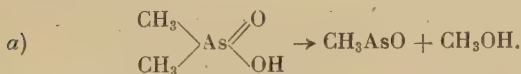
En résumé la dégradation phosphorique revient à un départ d'un groupement suivant le schéma :



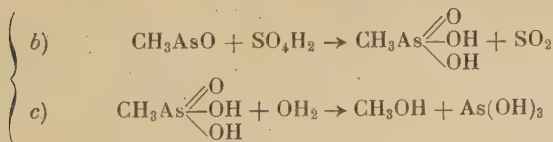
En milieu sulfurique on a, en plus, oxydation et coupure de ce tronçon oxydé.

La première réaction, étant la plus lente, règle la vitesse de tout le phénomène. Le résultat expérimental étant donné par la somme des équations schématiques.

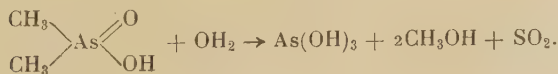
Réaction la plus lente :



Réactions plus rapides :

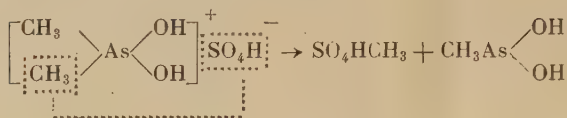


La somme s'écrivant :

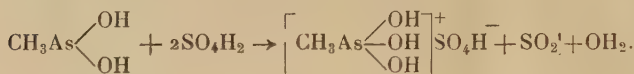


Plus exactement en tenant compte de la formation d'un ion arsonium en milieu acide concentré.

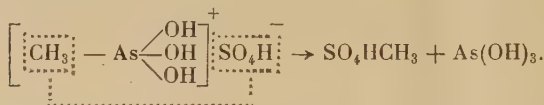
a) Coupure d'un sulfate complexe :



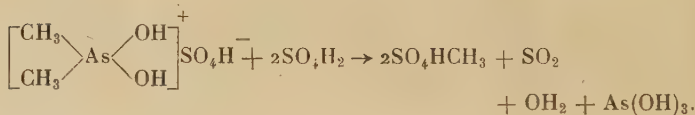
b) Oxydation et coordination de l'arsenic :



c) Dégradation :



Le phénomène global dans ces conditions étant représenté par :

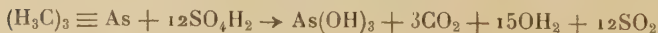


III. — ARSINES TERTIAIRES

Triméthylarsine.

La triméthylarsine a été obtenue par chauffage à sec du méthylarsenic (Valeur et Gailliot (28), Auger (29)).

Nous avons vérifié l'équation :



après une heure de chauffage :

$$\text{As}^{\text{III}} (\text{IN}/20) = 7 \text{ cm}^3 5. \text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}} (\text{IN}/20) \text{ sur le } 1/4 = 22 \text{ cm}^3 5.$$

$$\text{SO}_2 = 82,5.$$

$$\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}} = 11.$$

TABLEAU V

Température	Temps	As ^{III} (1N/20)	So ₂ + As ^{III} (1N/10)	So ₂ /As ^{III}	Observations
320°	10	3,4	19,5	10	So ₂ /As ^{III} = 11, pas de corps intermédiaire.
	20	5,2	32,5	11	
	25	6,2	»	»	
	30	6,8	40	»	
	35	7	40	10,4	
	45	7,5	40	»	
	50	7,5	43	10,5	
	Th	7,5			
250°			So ₂ + As ^{III} = So ₂ ⁽²⁾	So ₂ /As tot. ⁽¹⁾	il y a fixation instantanée d'un atome d'oxygène sur une mo- lécule d'ar- sine.
	2	traces	7	0,9	
	10	»	7,4	1	
	20	»	7,4	1	
	40	»	»	»	
	60	»	»	»	
	2 h.	»	8	1,08	
	Th	7,5			
150°			So ₂ + As ^{III} = So ₂	So ₂ /As tot.	Oxydation en 40 m. envi- ron il y a fi- xation d'un atome d'oxy- gène sur une molécule d'arsine.
	10	traces	2	0,38	
	20	»	3,2	0,6	
	30	»	4,2	0,8	
	40	»	5,2	1	
	50	»	5,2	1	
	Th	5,2	5,2	1	
(1) As (tot.) = arsenic total.					
(2) As ^{III} est nul.					

La triméthylarsine placée dans un petit tube scellé est mise dans un tube à essai contenant de l'acide sulfurique. Après fermeture et mise en contact, on obtient une solution qui peut servir aux recherches suivant la technique indiquée.

On constate qu'il y a fixation d'un atome d'oxygène par molécule d'arsine, ce qui tend à montrer que l'on a la réaction :



D'ailleurs l'obtention d'arsénoxydes tertiaires par traitement de l'arsine par l'acide sulfurique est déjà indiquée dans la littérature.

Isolement de l'oxyde d'arsine. — La solution sulfurique est chauffée à 150° jusqu'à cessation d'émission d'anhydride sulfureux. Après refroidissement, la solution, neutralisée exactement par la soude, puis traitée par de l'anhydride carbonique en excès, est évaporée à siccité. Le résidu est épuisé par le chloroforme. Après évaporation au bain-marie il demeure un résidu huileux qui cristallise par refroidissement. Les cristaux obtenus sont extrêmement déliquescents. Ils ont été identifiés par une analyse complète (v. p. 56) et par une attaque sulfurique vérifiant l'équation :



(v. tableau n° 5) et par l'action du réactif hypophosphoreux qui redonne l'arsine décelable par son odeur nauséabonde.

L'étude à plus haute température revient donc à suivre l'attaque de l'oxyde de triméthylarsine.

Oxyde de triméthylarsine.

Le produit est stable à 250°, à 280°, il est attaqué extrêmement lentement, le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ reste sensiblement constant et égal à la valeur donnée par l'équation d'oxydation totale. A 315°-320° le phénomène est le même, mais la destruction est complète en 3/4 d'heure environ. Il n'y a donc pas de terme intermédiaire ; ce qui n'est d'ailleurs pas pour nous surprendre si l'on considère le mécanisme possible suivant :

Il y a une première déméthylation suivant le schéma :



((H_3C)₂AsOH donnant de l'oxyde de cacodyle).

Mais toutes les réactions d'oxydations et de coupures d'arsines moins substituées sont plus rapides. Cette première déméthylation suffirait donc à déclencher tout le phénomène dont la vitesse règle la vitesse de l'ensemble de l'évolution, tout le reste se produisant instantanément.

Remarquons que nous n'avons pas constaté, sur l'arsénoxyde, d'oxydation portant sur la chaîne, comme on en constate par action du permanganate alcalin, par exemple, dans d'autres conditions. Cette non-oxydabilité est normale pour les acides arsoniques et arsiniques puisque la coupure est plus rapide que la combustion propre de l'alcool correspondant, alors qu'ici, on peut se demander s'il n'y a pas une possibilité d'oxydation d'un substituant avant son élimination, puisque la dégradation est plus lente que l'oxydation du groupement libéré ou plutôt de l'alcool qui lui correspond.

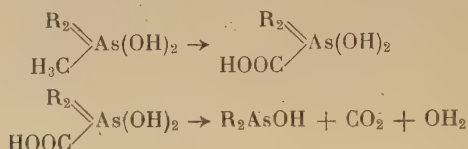
Nous discuterons cette éventualité page 60.

Arsines dissymétriques. — Par un raisonnement identique à celui déjà effectué pour les acides arsoniques dissymétriques et qui comporte d'ailleurs la même réfutation, nous pouvions penser que nous aurions une dissociation dans la désalcoylation. Les résultats obtenus indirectement montrent que l'éthylldiméthylarsine a la stabilité de la triméthylarsine (v. p. 59), c'est-à-dire que la labilité d'un groupement monosubstituant ne confère pas forcément à celui-ci une labilité comparable dans un ensemble de substituants à moins que son instabilité ne soit trop grande.

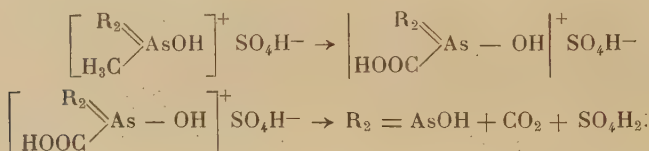
En résumé nous avons deux théories expliquant la minéralisation de ces corps :

1° une dégradation suivie alors de tout le mécanisme déjà connu ;

2° une oxydation ménagée d'un groupement fixé sur l'arsenic, suivie aussitôt d'une dégradation, et de tout le mécanisme déjà connu (en négligeant la forme arsonium) :

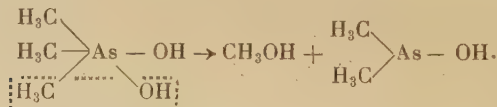


et, en tenant compte de la forme arsonium :

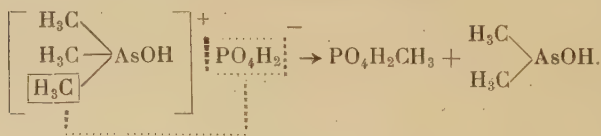


Remarque. — Il est à remarquer que nous aurions pu démontrer le départ d'un premier groupement de l'oxyde de triméthylarsine en étudiant son attaque phosphorique.

Le résultat obtenu doit obéir au schéma :



En tenant compte de la forme arsonium :



En fait nous aurions isolé de l'oxyde de cacodyle.

IV. — SELS D'ARSONIUM QUATERNAIRES

L'étude des sels d'arsonium quaternaires présentait un intérêt particulier par suite des nombreux travaux effectués sur leurs dégradations par coupure thermique simple ou alcaline. Les résultats très nombreux donnés par La Coste,

Michaelis, Steinkopf et Schwen permettent de dégager les lois de la dégradation de ces corps, et de remarquer les variations dans le mécanisme que peuvent apporter les groupements et les radicaux les plus variés, enfin de comparer la dégradation des arsenicaux à la dégradation des sels d'ammonium et de phosphonium.

Sels d'arsonium symétriques.

Sulfate de tétraméthylarsonium.

Le sulfate de tétraméthylarsonium a été obtenu par double décomposition entre une solution de sulfate d'argent et une solution de l'iodeure d'arsonium obtenu par la technique d'Auger (31).

Acide sulfurique bouillant. — L'équation globale d'attaque :



a été vérifiée après 10 heures de chauffage. La technique a ici légèrement différé de celle que nous avons employée généralement. Etant donné le volume considérable d'anhydride sulfureux dégagé par rapport à la quantité initiale de produit, nous avons opéré en deux tubes. En tube ouvert nous placions une solution relativement concentrée donnant le chiffre correspondant à l'arsenic, et en tube fermé une solution diluée fournissant le chiffre de la somme ($SO_2 + As^{III}$). Pratiquement nous préparions une première solution, à 2 g. pour 100 cm³ environ, la seconde étant obtenue par dilution au 1/5 de la première.

L'étude de la destruction dans l'acide bouillant donne des résultats peu précis quant à la durée d'une attaque intégrale, qui varie entre 5 et 7 heures (voir tableau n° 6).

$$As^{III} = 11 \text{ cm}^3. \quad \frac{SO_2 + As^{III}}{5} = 36 \text{ cm}^3. \quad \frac{SO_2}{5} = 33,8 \quad \frac{SO_2}{As^{III}} = 15.$$

Cette attaque très longue est à rapprocher de la résistance extrêmement grande des sels d'ammonium quaternaires dans les mêmes conditions (Kahane et Jeanne Lévy (32)).

A chaque instant de la destruction, le rapport ($\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$) est constant et égal à la valeur donnée par l'équation d'oxydation totale, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas de corps intermédiaire. Pour des raisons identiques à celles exposées dans le cas de la triméthylarsine, la mise en évidence, en milieu sulfurique, de désalcoylations échelonnées est extrêmement difficile, sinon impossible. La première désalcoylation déclenche tout le phénomène.

Bien qu'ici l'écart entre la vitesse de destruction du groupement alcoylé éliminé et la vitesse de coupure soit énorme, on ne constate pas, ni à plus basse température, de dégagement d'anhydride sulfureux consécutif à une oxydation d'un

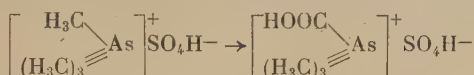
TABLEAU VI (1) (2).

Température	Temps heures	As ^{III}	As o/o	$\frac{\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}}{5}$	$\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$	Observations
SO ₄ H ₂ bouill- lant	1	2	18 o/o	6,3	14,5	$\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}} =$ constante = 15, pas de terme intermédiaire
	2,15	7	63 »	22	14,7	
	3	8,4	76 »	24,5	13,5	
	4,10	9,5	86 »	30,5	15	
	5	10,6	96 »	»	»	
	6	11,2	100 »	35	15	
	7	11	»	»	»	
	Th	11	100 »	35	15	
280°	3	2	18 o/o	6	14	id.
	8	4,2	38 »	12,5	13,8	
	12	5,8	52 »	20	16	
250°	12	0,5	0	2		Pas d'attaque sensible

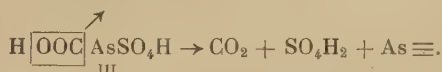
(1) Résultats en I N/20.

(2) Il est à remarquer que, durant une attaque incomplète l'addition d'iode à la solution diluée provoque un précipité de périodure du sel d'arsonium non détruit. Cette réaction ne trouble pas le virage car elle se produit après l'oxydation de l'arsenic minéral trivalent. Elle peut servir au contraire d'indicateur de fin de réaction. Elle a été constatée avec tous les sels d'arsonium tétraalcoylés et permet de vérifier si la destruction est complète ou non.

groupement, sans coupure, c'est-à-dire avec un arsenic restant constamment organique et pentavalent pour donner :



par exemple, ce qui pratiquement se vérifierait pendant le dégagement d'anhydride sulfureux par un arsenic restant organique non titrable directement. Nous n'avons jamais constaté cette réaction. La formation de la liaison $\text{HOOC} - \text{As}$ n'est vraisemblable qu'en admettant sa destruction immédiate suivant le schéma possible :



Nous avons toujours deux hypothèses :

- 1° désalcoylation et oxydation dès la coupure ;
- 2° oxydation d'un groupement lié à l'arsenic, et coupure immédiate.

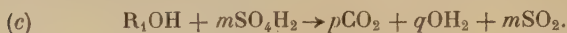
A 280° les phénomènes sont les mêmes, mais encore plus lents ; à 250° il ne se passe pratiquement rien.

Sels d'arsonium asymétriques.

Les résultats obtenus par les arsines secondaires indiquent que la première dégradation s'effectue à une température où le tronçon d'arsine dégradée est immédiatement oxydé, de plus nous connaissons la grande oxydabilité en milieu sulfurique des dérivés des arsines secondaires et des arsines tertiaires simples. Il est donc vraisemblable de supposer ici, *a priori*, que si nous pouvons isoler une première dégradation, le produit dégradé ne sera pas l'arsine tertiaire elle-même, mais son arsénoxyde, si bien que le phénomène observé, en admettant qu'ici nous ne constatons pas de liaison $\text{HOOC} - \text{As}$, répondra à l'équation :

- (a) $[(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{As}] + \text{SO}_4\text{H}^- \rightarrow \text{SO}_4\text{HR}_1 + (\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{As}.$
- (b) $(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{As} + \text{SO}_4\text{H}_2 \rightarrow (\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{AsO} + \text{SO}_2 + \text{OH}_2.$

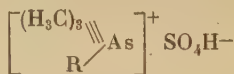
De plus, connaissant l'oxydabilité des groupements organiques simples libérés, le groupement éliminé dans la réaction (a) sera immédiatement oxydé et nous aurons en négligeant l'estérification acide :



La réaction globale étant la somme de (a), (b), (c).

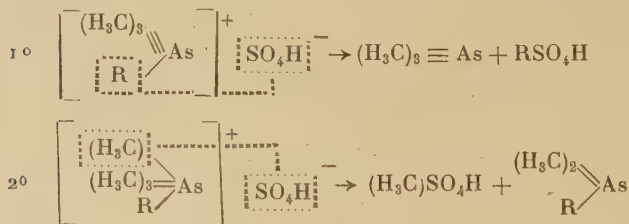
Pour déceler ce mécanisme probable, il faut donc un sel d'arsonium tel que l'arrachement d'un groupement alcoylé n'entraîne pas la coupure générale de toute l'arsine, suivant le processus déjà vu pour les arsines précédentes. Nous savons, d'après la littérature, que les sels d'arsonium sont moins stables que les arsines tertiaires; il est donc vraisemblable de penser que nous pouvons trouver facilement un sel d'arsonium tel, qu'à une température déterminée, les réactions (a), (b), (c) se passent sans que l'arsénoxyde tertiaire restant soit touché.

Nous nous sommes adressé à des sels d'arsonium de la forme :



où R est un groupement labile.

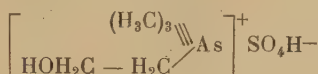
Ces sels peuvent se dissocier suivant deux schémas :



Pour distinguer ces deux réactions, et en admettant que les conditions précédentes soient remplies, nous n'aurons qu'à doser l'anhydride sulfureux consécutif à la réaction (c). Il suffit de remarquer que son dégagement varie du simple

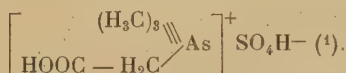
au double dans la combustion totale lorsqu'on passe du méthanol à l'éthanol.

Nous avons étudié deux sels d'arsonium à groupement labile : le sulfate d'arsénocholine ou sulfate de triméthylhydroxyéthylarsonium de formule :



analogue au dérivé azoté correspondant : la choline ; et le sulfate d'arsénobétaïne ou sulfate de triméthylcarboxyéthylarsonium analogue au sel de bétaïne azoté connu.

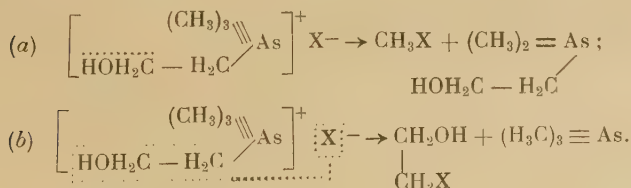
L'arsénobétaïne (sulfate) a donc la formule :



Sulfate d'arsénocholine.

Le sulfate neutre a été préparé par double décomposition (2) entre une solution de sulfate d'argent et une solution d'iodure correspondant. Le produit obtenu a été purifié par redissolution dans l'alcool. Ce sont de beaux cristaux se présentant en formes de branches de genêts, extrêmement hygroscopiques, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide sulfurique.

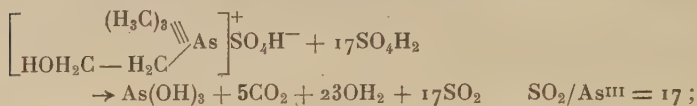
D'après l'hypothèse générale faite précédemment nous pouvions avoir



(1) Nous remercions bien vivement M. le professeur Delaby qui a bien voulu nous prêter des échantillons de sels halogénés d'arsénobétaïne et d'arsénocholine.

(2) On opère en solution aqueuse bouillante pour réduire le volume d'eau considérable mis en jeu.

Acide sulfurique bouillant. — A cette température nous avons à chaque instant le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ égal au rapport théorique donné par l'équation de destruction totale, que nous avons vérifié par une technique analogue à celle suivie pour le sulfate de tétraméthylarsonium (v. tableau n° VII) :



mais ici nous avons une destruction beaucoup plus rapide que celle du sulfate d'arsonium symétrique et comparable par sa vitesse avec celle de l'oxyde de triméthylarsine. La constance du rapport, pendant le laps de temps nécessaire à la destruction complète, montre que, là non plus, nous n'avons pas de corps intermédiaire. A 250° les phénomènes deviennent différents de ceux constatés jusqu'alors. Il y a émission d'anhydride sulfureux sans que l'arsenic devienne minéral. Le métalloïde reste organique et pentavalent.

Nous avons alors, outre l'hypothèse faite précédemment, c'est-à-dire la coupure et l'oxydation immédiate, deux autres possibilités :

1° Oxydation ménagée de la chaîne hydroxyéthyl, qui donnerait alors un groupement carboxyéthyl.



Nous aurions passage à la bétaine.

2° Oxydation de un ou plusieurs groupements pour donner des liaisons $\text{HOOC} - \text{As}$.

Pour discerner entre ces trois éventualités, nous avons, d'une part, à doser l'anhydride sulfureux émis, d'autre part, à analyser le produit dégradé.

Nous avons opté pour l'hypothèse d'une dégradation et d'une oxydation donnant, d'une part, les produits finaux de destruction du groupement libéré, d'autre part, de l'oxyde de triméthylarsine, pour les raisons suivantes :

1° La vitesse de coupure est semblable à celle de l'oxyde de triméthylarsine ; ceci ne suggère qu'une hypothèse de travail ; en tous cas elle montre que nous avons une arsine tertiaire, donc monodésalcoylation.

TABLEAU VII

Sels d'arsonium asymétriques (1).
Sulfate d'arsénocholine.

Acide sulfurique bouillant						Conclusions
Temps min.	As ^{III}	As ^{III} o o	So ₂ + As ^{III} 5	So ₂ 5	So ₂ /As ^{III}	
20	3,1	50 o/o	12,1	11,5	19	Combustion totale sans terme intermédiaire. (Comparer la vitesse de coupure avec celle de l'oxyde de triméthylarsine.
30	4,3	71 »	16,8	15,9	19,8	
35	5,6	93 »	20,5	19,4	17	
40	5,8	100 »	20,4	19,2	16	
Th	5,8	100 »	20,9	19,8	17	

250°		
As ^{III} (sur 5 cm ³)	So ₂ + As ^{III} 5 (sur 2 cm ³)	Conclusions
8 h. a) 1,5 b) 2,2 moyenne = 1,7	a) 9,2 b) 9,5 moyenne = 9,3	Le rapport So ₂ /As ^{III} dépasse la valeur correspondant à la combustion totale. Cet excès correspond (en tenant compte de la fraction de la molécule totale minéralisée) à la combustion du groupement (CH ₂ OH) ₂ . Le rapport So ₂ /As ^{III} est plus grand que le rapport théorique d'oxydation totale.

(1) Dosage effectué à l'aide de l'iode N/20. La somme So₂ + As^{III} est dosée sur la solution diluée au 1/5.

2° La quantité d'anhydride sulfureux dépasse de beaucoup celle qui serait formée par une oxydation ménagée du groupement $\text{HOH}_2\text{C} - \text{H}_2\text{C} -$ en groupement $\text{HOOC} - \text{H}_2\text{C} -$.

3° La quantité d'anhydride sulfureux dépasse la quantité correspondant à l'oxydation du méthanol et même du glycol, mais, et c'est ceci qui est intéressant, si l'on retire de cet anhydride sulfureux la quantité correspondant à la minéralisation complète d'une fraction du sel d'arsonium initial, constatée par une légère quantité d'arsenic dosable, on s'aperçoit qu'il y a correspondance avec la somme d'anhydride sulfureux provenant :

1° de la combustion du glycol ;

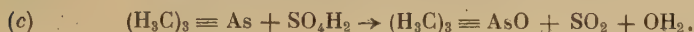
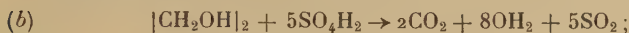
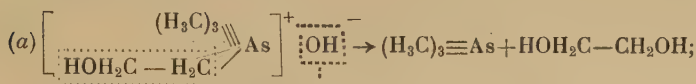
2° de l'oxydation de la triméthylarsine libérée.

En effet, d'après le tableau 7, par chauffage à 250° pendant 8 heures, on obtient 9 cm^3 3 d'iode N/20 correspondant au cinquième, soit 46 cm^3 5 pour la somme ($\text{SO}_2 + \text{As}^{\text{III}}$) et ceci sur 2 cm^3 . Mais il y a une destruction qui, si faible soit elle par rapport à l'arsenic, n'est pas négligeable car l'anhydride sulfureux correspondant est élevé. Cet arsenic correspond pour 2 cm^3 de solution à 0 cm^3 7 d'iode N/20 (Chiffre trouvé pour $5 \text{ cm}^3 = 1,8$) fournissant un dégagement d'anhydride sulfureux évalué en iode au même titre à $0,7 \times 17 = 11 \text{ cm}^3$ 9, car ce qui correspond à l'arsenic trivalent est une destruction totale d'après ce que nous avons obtenu pour la triméthylarsine. Il reste donc 46 cm^3 5 - 11 cm^3 9 = 34 cm^3 6 d'anhydride sulfureux provenant d'une dégradation, c'est-à-dire d'un ensemble de réactions, somme de la destruction totale du groupement libéré et de la réoxydation de l'arsine tertiaire ainsi formée. Le rapport de cet anhydride sulfureux à l'arsenic total, ou si l'on veut, puisque l'on ne tient plus compte de la quantité correspondant à l'arsenic minéralisé, le rapport du nombre de molécules d'anhydride sulfureux au nombre de molécules du produit arsenical ou de l'arsenic organique, le tout exprimé en iode, est égal à :

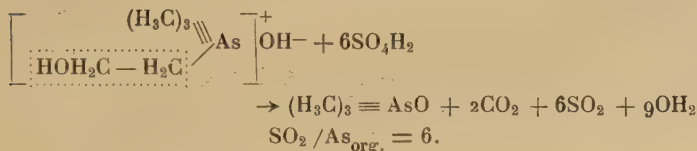
$$34,6/5,1 = 6,7$$

5,1 étant le chiffre correspondant à l'arsenic resté organique.

Or, si nous écrivons les équations de dégradation, de combustion et d'oxydation en admettant le mécanisme vu plus haut et dans le cas du départ du groupement hydroxyéthyl, on a schématiquement :



La somme donnant :



On peut donc admettre que le mécanisme proposé répond à la réalité du phénomène et que le premier stade de destruction revient à une somme de trois réactions déclenchées simultanément dès que la première est commencée :

1° élimination du groupement hydroxyéthyl, libération de triméthylarsine;

2° destruction du groupement hydroxyéthyl;

3° oxydation de la triméthylarsine.

Nous avons vérifié, sur une solution sulfurique de glycol, pur, que sa vitesse de combustion est effectivement plus grande que toutes les réactions envisagées ici. Remarquons que l'élimination d'un groupement $CH_3 -$ aurait donné lieu à un rapport égal à 4 (au lieu de 6) avec un chiffre d'iode voisin de 6 (au lieu de 9). Une autre indication nous a été donnée par l'action du réactif hypophosphoreux de Bougault sur les sels d'arsonium et sur l'oxyde de triméthylarsine. Ces derniers produits sont pratiquement inodores, or par le réactif de Bougault nous avons observé que les sels d'arso-

nium ne sont pas réductibles et restent inodores, alors que l'oxyde de triméthylarsine, réductible, donne lieu à l'odeur nauséabonde de triméthylarsine. Si l'on applique cette réaction aux sels d'arsonium étudiés, après l'attaque sulfurique ménagée, on constate cette odeur ; il y a donc eu dégradation. Cette réaction simple de discrimination entre les arsén oxydes tertiaires et les sels d'arsonium nous a paru assez intéressante pour que nous la signalions.

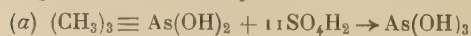
Nous n'avons pas établi de graphique rendant compte de tous les phénomènes, graphique que nous avons jugé inutile, le principe en étant exactement le même que pour l'oxyde de monométhylarsine.

(Remarquons que nous avons encore ici un exemple supplémentaire de réactions dissociées à basses températures et qui, dans d'autres conditions, prennent la même vitesse).

Pour confirmer ces résultats il nous fallait isoler et caractériser l'arsine tertiaire formée.

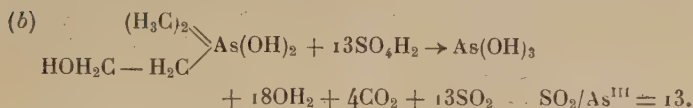
Isolement de l'arsine tertiaire. — Une solution titrée d'arsénocholine (2 g. dans 4 cm³ de SO₄H₂) est chauffée à 150° pendant 8 heures. Le milieu noircit. Refroidi, il est étendu d'eau, neutralisé avec de la soude. Après évaporation à siccité de la solution obtenue, la poudre sèche est épuisée par du chloroforme à chaud. Éliminé au bain-marie, il laisse un liquide incolore, huileux, qui par refroidissement donne de magnifiques cristaux extrêmement déliquescents.

Caractérisation du produit. — Nous pouvions avoir, soit de l'oxyde de triméthylarsine, soit de l'oxyde de diméthylhydroxyéthylarsine. Nous pourrions distinguer deux produits semblables d'une façon extrêmement simple par la combustion sulfurique seule. Nous aurions à doser l'anhydride arsénieux, l'anhydride sulfureux, l'anhydride carbonique, suivant les équations :

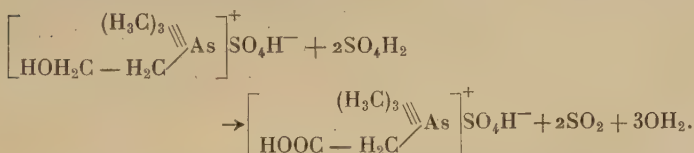


oxyde de triméthylarsine
sous forme hydratée





Cependant une analyse complète de tous ces corps a été effectuée (v. p. 56). Nous devons ajouter que nous n'avons pas cherché à isoler la réaction possible d'oxydation ménagée de la chaîne qui ferait passer le sel d'arsénocholine au dérivé bêtaïnique, suivant l'équation :

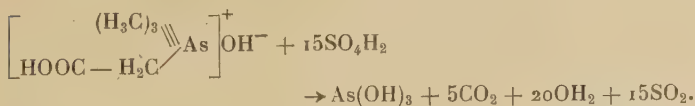


Dans ce cas, après une première oxydation du groupement hydroxyéthyl en groupement carboxyéthyl, la destruction de l'arsénocholine se confondrait avec celle de l'arsénobêtaïne.

Sulfate d'arsénobêtaïne.

Le sulfate d'arsénobêtaïne a été préparé d'une façon identique à celle du sulfate d'arsénocholine, à partir du chlorure. Sa purification est comparable. Le produit brut, souillé d'argent, est repris par le minimum d'alcool bouillant. La solution laisse, par refroidissement, de beaux cristaux dont les propriétés physiques sont voisines de celles du sulfate d'arsénocholine.

L'attaque, à la température de l'acide bouillant, permet ici encore de vérifier l'équation d'oxydation totale :



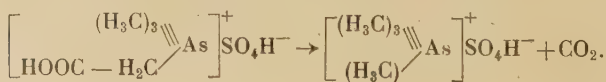
La destruction s'effectue en 45 minutes environ, c'est-à-dire avec une vitesse égale à celle de l'arsénocholine (sulfate) et de l'oxyde de triméthylarsine (voir tableau n° V).

TABLEAU VIII
Sulfate d'arsénobétaine.

SO ₄ H ₂ bouillant						
Résultats exprimés en centimètres cubes iode N/20. Le dosage de la somme So ₂ + As ^{III} a été effectué sur la solution utilisée pour l'arsenic trivalent seul, diluée au 1/5.						
Temps min.	As ^{III}	As o/o	$\frac{\text{So}_2 + \text{As}^{\text{III}}}{5}$	So ₂	$\frac{\text{So}_2}{\text{As}_3^{\text{III}}}$	Conclusions
10	1,3	14 o/o	3,8	17,7	13,6	Il n'y a pas de terme intermédiaire. La combustion est totale à chaque instant.
20	3	34 »	8,5	39,5	13,1	
30	6,5	73 »	18,5	92,5	13,2	
35	7	80 »				
40	8,8	100 »	26	121,2	13,7	
50	8,9	100 »				
Th	8,9	100 »	28,5	133,5	15	

	Temps heures	As ^{III} (sur 5 cm ²)	$\frac{\text{So}_2 + \text{As}^{\text{III}}}{5 \text{ sur } 2 \text{ cm}^2}$	$\frac{\text{So}_2}{\text{As}_{\text{org.}}}$	Conclusions
250°	8	a) 0,5 b) 0,56 moy. = 0,53	a) 7,3 b) 5,5 moy. = 6,4	$6,4 \times 5$ $8,9 - 0,53$ $\frac{2,5}{= 3,6}$	Les conclusions sont comparables à celles de l'arsénocholine à cette température. So ₂ /As _{org.} total = 3,6 $\frac{\text{So}_2}{\text{As}^{\text{III}}} > \frac{\text{So}_2}{\text{As}^{\text{III}}}$ théorique d'oxydation totale

Cette vitesse de destruction nous indique, *a priori*, un mécanisme probablement identique à celui du sulfate d'arsénocholine, et nous fait certainement rejeter une réaction possible de décarboxylation suivant le schéma :

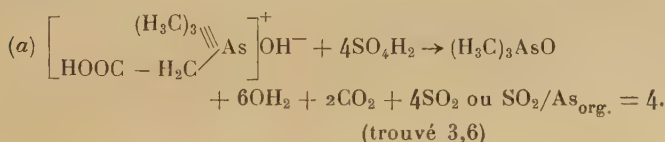


Car nous retomberions sur le sulfate symétrique dont on connaît la résistance à la dégradation. La seule considération des vitesses de destruction éliminant ainsi un mécanisme possible.

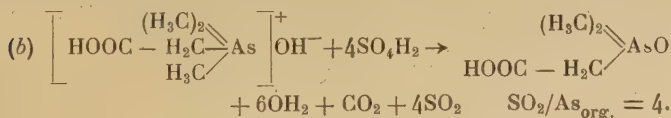
Nous avons ici encore une grande quantité d'anhydride sulfureux pour une faible quantité d'arsenic minéralisé. Par un calcul en tout point semblable à celui qui a été effectué plus haut pour le sulfate d'arsénochole nous trouvons, à 250° :

$$\text{SO}_2/\text{As}_{\text{org.}} = \text{SO}_2/(\text{As}_{\text{tot.}} - \text{As}_{\text{min.}}) = \frac{6,4 \times 5}{8,9 - \frac{0,53}{2,5}} = 3,6.$$

Le tableau n° VIII (p. 54) permet de penser que l'on a l'équation :



Mais ici une remarque s'impose, car l'équation de dégradation ménagée portant sur un $\text{CH}_3 -$ donne un rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ identique, puisqu'il faut le même nombre d'oxygène pour oxyder totalement $\text{CH}_3 -$ et $\text{CH}_2 - \text{COOH}$, c'est-à-dire que le départ de $-\text{CH}_3$ ou de $-\text{CH}_2 - \text{COOH}$ ne sera pas détecté par le rapport $\text{SO}_2/\text{As}_{\text{org.}}$ car :



La quantité d'anhydride sulfureux dégagé ne nous renseigne donc pas sur le groupement éliminé ; en d'autres termes nous ne pourrions pas, d'après ces résultats, discerner la production d'oxyde de triméthylarsine de la formation d'oxyde de diméthylcarboxéthylarsine.

Pour être certain de la nature du produit de dégradation, il a été effectué une analyse complète. Nous donnons, dans un

tableau, les corps qui peuvent être obtenus avec leurs pourcentages respectifs en constituants. Nous pouvons constater que ces pourcentages sont extrêmement voisins et que, dans le cas de l'arsénocholine, l'analyse de constitution par combustion sulfurique devrait donner des résultats plus certains que l'analyse complète classique, dont les résultats suivent :

Résultats théoriques.

Nom du produit	Formule globale	As o/o	C o/o	H o/o	O o/o
a) Oxyde de diméthylhydroxyéthylarsine	$C_2H_{11}AsO_3$	45 o/o	29 o/o	6,6 o/o	19 o/o
» (hydrate)	$C_4H_{13}AsO_3$	40 »	26 »	6 »	28 »
b) Oxyde de diméthylcarboxyéthylarsine	$C_4H_9AsO_3$	42 »	26 »	5 »	27,4 »
» (hydrate)	$C_4H_{11}AsO_4$	37,5 »	24 »	5,5 »	32,8 »
c) Oxyde de triméthylarsine	C_3H_9AsO	55 »	26,4 »	6,6 »	12 »
» (hydrate)	$C_3H_{11}AsO_2$	48 »	23 »	7,1 »	20,6 »

TABLEAU IX

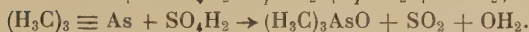
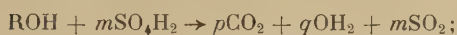
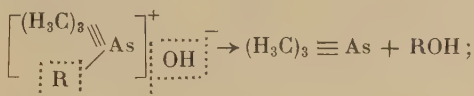
Résultats obtenus.

Nom du produit initial	Prise d'essai (mg.)	CO ₂ (mg.)	C o/o	OH ₂ (mg.)	H o/o	As o/o par dosage à IN/100	O o/o
Arsénocholine	4,100	3,345	22,25 o/o	2,81	7,67 o/o		22 o/o
Arsénobétaïne	29,40					48 o/o	
	2,149	1,855	23,53 »	1,495	7,7 »		22 »
	42,65					46 »	
(CH ₃) ₃ As = O	3,292	2,84	23,53 »	2,23 o/o	7,58 »		24 »
	31,1					45 »	

Si nous comparons ces résultats aux résultats théoriques du tableau précédent, nous constatons que tous ces produits répondent sensiblement à la formule $C_3H_{12}AsO_2$. Le corps le

plus voisin dans la liste est l'hydrate d'oxyde de triméthylarsine. Nous pouvons donc dire que l'on a pu dissocier une dégradation ménagée dans une attaque sulfurique et que c'est le groupement le plus lourd qui est éliminé le premier.

En résumé, la désintégration des deux sulfates d'arsonium dyssymétriques étudiés peut s'écrire :

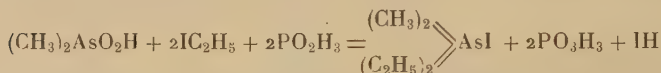


L'oxyde de triméthylarsine étant alors détruit suivant les schémas vus auparavant.

Sulfate de diméthyl-diéthylarsonium.

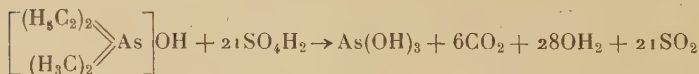
Il aurait été intéressant d'étudier le sulfate d'éthyltriméthylarsonium, mais il nous a semblé que le sulfate de diméthyl-diéthylarsonium nous donnerait, non seulement des résultats analogues, mais encore, indirectement une étude d'une arsine tertiaire dissymétrique. Nous avons vu en effet que la seule étude de la vitesse de dégradation des sulfates d'arsénobétaïne et d'arsénocholine nous apportait une hypothèse en faveur d'une monodésalcoylation. Nous avons pensé que la présence de deux groupements, facilement éliminables, donnerait peut-être lieu à deux désalcoylations concomitantes, c'est-à-dire qu'une monodésalcoylation donnerait naissance, après dégradation et réoxydation instantanée, à un arsénioxyde tertiaire, lui-même instable dans les conditions de milieu, donnant à son tour l'oxyde d'arsine secondaire stable, c'est-à-dire l'acide diméthylarsinique, et qu'en fait la vitesse de dégradation de ce sel d'arsonium serait celle de l'acide cacodylique. Nous avons, dans ce but, tenté la synthèse de l'iodure de diméthyl-dihydroxyéthylarsonium, par action

de la monochlorhydrine du glycol sur le cacodyle, mais nous n'avons pas pu l'obtenir jusqu'à présent. Par contre, nous avons réussi la synthèse de l'iodure de diméthyl-diéthylarsonium, par action de l'iodure d'éthyle sur le cacodyle suivant une technique identique à celle indiquée par Auger (31) pour le sulfate de tétraméthylarsonium. En pratique, on réduit le cacodylate de sodium par l'acide hypophosphoreux en présence d'iodure d'éthyle. L'équation s'écrit :



Dans un ballon surmonté d'un bon réfrigérant à reflux, nous avons mis le cacodylate de sodium et l'hypophosphite de sodium (2 fois la quantité théorique), l'acide chlorhydrique commercial (1/4 de la théorie) et l'iodure d'éthyle (léger excès sur la théorie). Le chauffage est continué pendant une journée ; après refroidissement le milieu est versé dans un excès de lessive de soude concentrée, il se forme un abondant précipité blanc qui est essoré et dissous dans de l'alcool absolu. La solution alcoolique, traitée par un courant de gaz carbonique et séparée ainsi de la soude en excès, est filtrée, concentrée et laissée cristalliser. Le produit obtenu est blanc, jaunissant à la lumière, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide sulfurique.

Le produit a été identifié par dosage des produits d'oxydation sulfurique après deux heures de chauffage. Suivant l'équation :



le rapport $\text{SO}_2/\text{As}_{\text{min}}^{\text{III}}$ est égal à 21.

La technique suivie a été identique à celle suivie pour le sulfate symétrique.

Dans l'acide sulfurique bouillant, nous obtenons les résultats suivants :

TABLEAU X

Temps minutes	As ^{III} 1 N/40	So ₂ + As ^{III} (1 N/20) solution diluée au 1/5	As o/o	So ₂ /As ^{III}
30	5	9	48 o/o	17
40	7	14,6	64 »	20
50	10	19	83 »	18,5
60	11,6	22,8	100 »	19
70	12,6	22,5	»	17,5

Les résultats obtenus montrent :

1° que dans l'acide sulfurique bouillant, le rapport $\text{SO}_2/\text{As}^{\text{III}}$ est sensiblement égal, à chaque instant, au rapport donné par l'équation d'oxydation totale: il n'y a pas de terme intermédiaire; le dosage quantitatif de l'arsenic peut être effectué en 60 minutes environ, c'est-à-dire avec l'ordre de grandeur de la vitesse de destruction d'une arsine tertiaire;

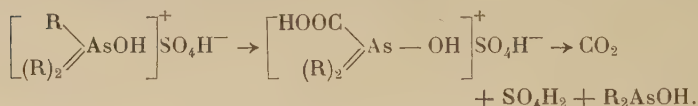
2° que la coupure rapide (égale à celle de l'acide diméthylarsinique que nous attendions, montrant ainsi le départ de deux groupements organiques) ne se produit pas, c'est-à-dire que si un groupement organique s'élimine, comme il a été vu précédemment pour les sels d'arsénobétaïne et d'arsénocholine, la dégradation s'arrête à l'arsine tertiaire.

A 250°, comme pour les sulfates d'arsonium asymétriques, l'arsenic reste organique et indosable directement et il se dégage de l'anhydride sulfureux consécutif à l'oxydation du groupement éliminé.

Quoi qu'il en soit, nous voyons ici que l'un des deux groupements alcoylés labiles montre un comportement différent de l'autre, que le premier est facilement éliminé alors que le second ne l'est pas. Ceci nous indique qu'une arsine tertiaire dissymétrique telle que la diméthyléthylarsine est aussi stable que la triméthylarsine.

En résumé, nous avons montré que, pour les sels d'arsonium dissymétriques, il est possible de mettre en évidence une première désalcoylation, avec départ d'un groupement aussitôt détruit, et formation d'un arsén oxyde par oxydation immédiate de l'arsine tertiaire formée.

Sur l'hypothèse d'une oxydation des groupements précédant la coupure. — Il est permis de se demander si la coupure, dans une arsine telle que la dégradation y soit plus lente que l'oxydation de l'alcool correspondant au groupement éliminé, n'est pas précédée de l'oxydation de ce groupement coupé. C'est ce groupement oxydé qui serait alors éliminé. Nous aurions le schéma :



La soi-disant coupure n'étant en réalité qu'une oxydation sur une chaîne et une décarboxylation de $\text{HOOC} - \text{As} \equiv$.

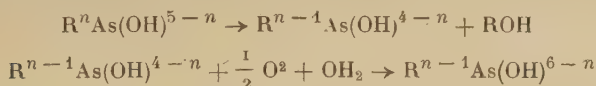
Une telle hypothèse peut être soutenue dans le cas des sels d'arsonium dissymétriques, tels que l'arsénocholine et l'arsénobétaïne, où l'on peut poser que les groupements hydroxyéthyls et carboxyéthyls sont plus oxydables que CH_3 . La vitesse de dégradation devenant en réalité la vitesse d'oxydation du groupement oxygéné lié à l'arsenic, la décarboxylation suivant immédiatement.

Or l'examen d'autres résultats ne permet pas de retenir cette hypothèse. Voici pourquoi :

Nous avons vu plus haut que l'oxyde de diméthyléthylarsine avait une résistance comparable à celle de l'oxyde de triméthylarsine. Si nous admettons l'hypothèse d'une oxydation (sur le groupement) réglant la vitesse de coupure, nous expliquerons la facile destruction du sulfate de diméthyl-diéthylarsonium, par rapport à celle du sulfate de tétraméthylarsonium, par une plus grande oxydabilité du groupement C_2H_5 comparée à celle de CH_3 . La diméthyléthylarsine

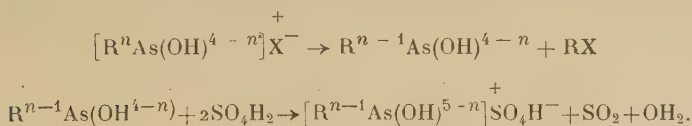
devrait alors être détruite plus rapidement que la triméthylarsine, car là aussi le groupement C_2H_5 devrait être plus facilement oxydé que CH_3 , on ne voit pas, en effet, pourquoi son oxydabilité serait moindre dans une arsine trisubstituée que dans une arsine tétrasubstituée. Comme les stabilités sont les mêmes, on peut en déduire que l'oxydabilité d'un groupement n'intervient pas, et que la dégradation se fait par le départ d'un groupement *inaltéré*, suivant un mécanisme que nous allons montrer être extrêmement général, quoique nous ne connaissions pas encore, ou du moins assez peu, les règles fixant les degrés de stabilité des groupements substituants.

Finalement, en récapitulant tous les phénomènes, nous voyons que l'on pourra représenter la dégradation des arsenicaux, par l'acide sulfurique concentré, comme une suite d'oxydation et de coupures successives représentées par les équations générales schématiques :



etc.

Si l'on fait intervenir la représentation coordinative :



Destruction sulfurique des groupements carbonés.

Nous avons vu que la coupure des organo-métalliques se traduit, pratiquement, par la libération de l'alcool correspondant au groupement carboné libéré. Nous avons donc étudié l'oxydation sulfurique des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, libérés par les acides arsoniques correspondants, du glycol formé par l'attaque de l'arsénocho-

line. Enfin les résultats donnés par l'alcool isopropylique, comparés à ceux de l'alcool propylique, nous ont permis de faire un parallélisme entre les vitesses de destruction d'un corps à chaîne normale et d'un corps à chaîne ramifiée.

Cette étude, qui est d'ailleurs seulement effleurée, nous a paru intéressante par suite de la possibilité d'utiliser le gaz sulfureux et le gaz carbonique dégagés pour effectuer un dosage rapide et facile des premiers termes des alcools, ainsi que leur caractérisation.

L'étude théorique de l'oxydation en milieu humide et acide des molécules organiques les plus variées a été développée par de nombreux auteurs : Kahane (34) qui a utilisé l'acide perchlorique, Vialard Goudou (35) qui a commencé l'étude théorique de l'oxydation par cet acide, Kahane et Tomesco (36). Tout dernièrement Fleury et Mlle Boisson (37) ont étudié l'oxydation par l'acide periodique des cétones, Polonovski et Lindenberg (38) l'oxydation sulfochromique, Lejeune (68) l'oxydation sulfopermanganique des alcools.

Au point de vue pratique, Grignard et Urbain (41), Mauquin et Simon (42), appliquant la réaction de Schutzenberger, ont utilisé ce mode d'oxydation pour préparer du phosgène à partir du tétrachlorure de carbone. Simon, en étudiant différents corps, a émis l'hypothèse que cette attaque pourrait servir à déterminer la constitution de la molécule organique (39) (voir aussi Guyot et Simon (40)).

Technique.

Nous avons suivi l'oxydation en établissant le rapport SO_2/CO_2 en fonction du temps. Nous opérions en deux tubes scellés. Le premier, brisé sur la soude, est traité comme il a été vu dans la technique générale, p. 4, il donne le gaz sulfureux. Le deuxième, sur une solution de permanganate acide, donne un résidu gazeux dont la portion absorbable par la potasse (pratiquement la totalité) correspond à l'anhy-

dride carbonique. Les résultats obtenus confirment ceux qui furent obtenus précédemment dans l'étude de l'oxydation des acides arsoniques. Aux températures où nous avons travaillé, nous n'avons pas constaté la formation sensible d'oxyde de carbone. Tous les gaz émis sont acides.

Résultats. — Les résultats obtenus montrent :

Dans l'acide sulfurique bouillant : 1° une attaque très rapide, avec une vitesse comparable dans tous les cas, même lorsqu'on passe d'une chaîne normale à une chaîne ramifiée (Cas de l'alcool butylique et isobutylique) ;

TABLEAU XI

Glycol.

SO ₄ H ₂ bouillant					250°			
Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	CO ₂	Observations	Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	Observations
5	20,7	73 o/o	3,5	Pas de terme intermédiaire	20	12,5	44 o/o	Pas de terme intermédiaire
10	23,6	84 »			30	16,5	58 »	
15	24	85 »			40	18,5	66 »	
20	25	89 »	4		55	19,6	70 »	
25	25,8	92 »						
27	27	100 »	5					
35	28	»						
Th	28	100 »			Th	28	100 »	

2° la non-existence de termes intermédiaires.

On pouvait d'ailleurs s'attendre à ce résultat fourni par l'étude du sulfate de diméthylidihydroxyarsonium où le rapport SO₂/As^{III} est égal au nombre théorique donné par l'équation d'oxydation totale ; s'il y avait formation sans destruction complète, d'un dérivé stable d'oxydation des alcools, nous aurions évidemment, pendant une attaque incomplète, une valeur inférieure pour ce rapport, ce qui n'est pas. A une

TABLEAU XII

Alcool méthylique ⁽¹⁾.

SO ₄ H ₂ bouillant				280°			
Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	CO ₂	Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	CO ₂
2	6	25 o/o	3	5	5,2	20 o/o	
5	21	84 »	4	10	10,5	40 »	
10	25	99 »	4,5	15	16,2	64 »	
15	26,5	100 »	4,5	20	19,7	80 »	3
				25	20	80 »	
				30	23	92 »	3,5
Th	26,5	100 »	4,5	Th	26,5	100 »	4,5

250°						
Temps min.	SO ₂ Expériences				Moyenne	SO ₂ o/o
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4		
10	4,4				4,4	8,3 o/o
20	6,4	6,5	8		7,2	13,7 »
30	10				10	19 »
40	13,4	12	10		11,8	22 »
50		12,6	12,6	11,9	12,5	23,8 »
60	16,4	15,5	18	15,6	16,9	
70		18	18		18	34 »
80		20,2	24		22,1	42 »
90			27	27	27	
100		26			26	50 »
120	28			26,5	27,2	51 »
140	31			28	29,5	56 »
180				34	34	
Th	52	52	52	52	52	100 »

⁽¹⁾ L'anhydride sulfureux est exprimé en centimètres cubes d'iode N/20.

TABLEAU XIII

Alcool éthylique (¹).

SO ₄ H ₂ bouillant				280°			
Temps min.	So ₂	So ₂ o/o	CO ₂	Temps min.	So ₂	So ₂ o/o	CO ₂
5	21,5		3,5	5	18,6		
10	32,5		5	10	24	63 o/o	2
15	38	100 o/o	6	15	35	97 »	4
20	38	100 »	6,5	20	37	100 »	6
				30	37	100 »	
Th	38	100 0/0	6,5	Th	37	100 »	6,5

250°						
Temps min.	So ₂ Expériences				Moyenne	So ₂ o/o
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4		
10	10				10	27 o/o
20	13	12,1	11,5		12,2	33 »
30	17		14,5		15,8	42 »
40	18,4	16,5	16,5		17,5	48 »
50		18,5	17	17	18	49 »
60		19,2	18,7		18,8	50 »
70		18,7	18,6	18	18,5	»
80		18,8			18,8	»
90		18,8			18,8	»
Th	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	100 »

(¹) L'anhydride sulfureux est exprimé en centimètres cubes d'iode N/20.

TABLEAU XIV

Alcool propylique ⁽¹⁾.

SO ₄ H ₂ bouillant			250°			
Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	Observations
2	28	74 o/o	20	12,5	32 o/o	Charbonnement prononcé. Emission de SO ₂ à froid au bout de quelque temps, existence d'un palier à 250°.
5	31	80 »	35	13,5	35 »	
10	36	98 »	40	14	36 »	
15	37,5	100 »	50	14	36 »	
			60	14	36 »	
			70	15	39 »	
Th	37,5	100 »	Th	37,5	100 »	

<i>Alcool isopropylique</i>					<i>Alcool butylique</i>			
SO ₄ H ₂ bouillant					SO ₄ H ₂ bouillant			
Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	CO ₂	Observations	Temps min.	SO ₂	SO ₂ o/o	Observations
5	24	80 o/o		Palier à 250°	5	28	73 o/o	Charbonnement prononcé à froid et émission de SO ₂ au bout de quelques jours.
10	26	86 »	4		10	32	84 »	
20	30	100 »	6		15	36	98 »	
					20	38	100 »	
					Th	38	100 »	

280°				
10	24,2		4	
20	26,2	86 o/o	5	
30	28			
40	30	100 »	6	

250°				
20	22	80 o/o	2	
40	22,4	»	2,5	
60	23	»	2,5	
Th	30	100 »	6	

(1) L'anhydride sulfureux est exprimé en iode N/20.

température comprise entre celle de l'ébullition et celle de la coupure sans oxydation, le déficit de gaz sulfureux, que nous avons constaté à plus basse température, pouvait être dû non à une vitesse d'oxydation du groupement organique moins grande que la vitesse de coupure, mais à la formation d'un corps plus oxydé que l'alcool, tel que l'acide, mais sans destruction complète du groupement carboné.

L'inexistence de termes intermédiaires à la température de l'acide sulfurique bouillant, et la vitesse comparable de destruction de tous nos alcools, nous ont fait négliger l'étude de l'attaque sulfurique de l'acide glycolique, que l'on peut considérer comme un terme transitoire de l'oxydation du glycol (L'acide glycolique, ou du moins ses dérivés en milieu sulfurique concentré, se trouvant dans la désalcoylation de sulfate de triméthylcarboxyéthylarsonium).

A 250° on ne constate pas la présence d'un palier pour l'alcool méthylique ; par contre, pour les alcools éthyliques, propyliques et isopropyliques, on constate un palier extrêmement net correspondant à l'existence d'un corps stable à cette température ; pour l'alcool éthylique en particulier, il est vraisemblable que c'est l'acide acétique. Nous sommes autorisé à le penser par suite :

1° de la quantité de SO_2 dégagé correspondant au palier. Compte tenu de l'attaque de l'acide acétique ;

2° de l'attaque assez faible de l'acide acétique à cette température.

Pour l'alcool isopropylique, le taux de SO_2 trouvé concorde assez bien avec la formation, là aussi, d'acide acétique suivant le mécanisme probable que nous verrons page 92.

A 200° il n'y a pas d'attaque sensible (voir tableau XIV).

CHAPITRE III

THÉORIE DE LA MINÉRALISATION

Nous allons étudier les différents stades de la destruction sulfurique de la molécule arsenicale, tant à son point de vue propre, qu'au point de vue de ses relations avec les différents autres modes de destruction (coupure thermique simple, coupure thermique acide, coupure thermique basique, etc...) en cherchant à expliquer tous les phénomènes d'après un mécanisme fondamental le plus général possible.

Etude théorique de la minéralisation sulfurique. — Tous les résultats expérimentaux montrent que l'on peut diviser le phénomène global de minéralisation, en milieu acide et oxydant, en plusieurs phases :

1° Oxydation ménagée, donnant naissance dans le milieu sulfurique à un ion complexe à arsenic tétracoordonné. Nous l'appellerons oxydation primaire.

2° Coupure proprement dite, départ d'un groupement organique lié à l'arsenic.

3° Destruction du groupement carboné libéré.

Nous allons étudier simultanément la dégradation et l'oxydation qui sont, comme nous le verrons plus tard, intimement liées.

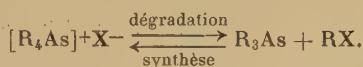
A. — Dégradation proprement dite.

Application du type arsonium à la représentation de la coupure.

1° *Application du type arsonium à la représentation de la dégradation sulfurique.* — La plupart des dérivés à arsenic

pentavalent peuvent être représentés par une formule tenant compte de la tétracoordination du métalloïde. Nous allons brièvement envisager successivement les démonstrations qui en ont été faites pour les arsines différemment substituées (Prat (17)).

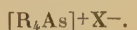
Sels d'arsonium quaternaires. — Les sels d'arsonium quaternaires sont analogues aux sels d'ammonium quaternaires par leur synthèse et leur dégradation thermique, obéissant au schéma :



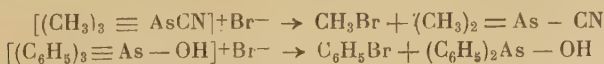
Ils présentent en solution la conductibilité d'un sel à deux ions.

La possibilité de préparer des dérivés asymétriques optiquement actifs permet de plus de penser, qu'ici aussi, comme pour les dérivés azotés, on a une structure tétraédrique (Mills et Warren (33)).

Leur formule générale sera donc représentée par :



Arsines tertiaires. — Les dihalogénures R_3AsX_2 sont facilement hydrolysés en hydroxyhalogénures. Les mesures de conductibilité effectuées sur des solutions de ces corps permettent de conclure qu'effectivement ceux-ci se comportent comme un sel à deux ions (Hantzsch et Hibbert (43)). Si nous représentons respectivement le cyanobromure de triméthylarsine et l'hydroxybromure de triphénylarsine comme un bromure de triméthylcyanarsonium et un bromure de triphénylhydroxyarsonium, nous aurons comme coupure possible :



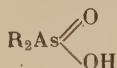
ce que l'expérience vérifie (44).

En résumé, le groupement complexe :

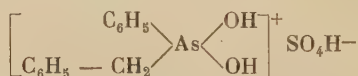


peut donc jouer le rôle d'un ion.

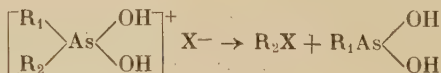
Arsines secondaires. — Les arsines secondaires sont les dérivés du type :



surtout connus par leur acidité, mais ayant cependant un caractère amphotère qui a été déterminé dans le cas de l'acide cacodylique par la mesure de la constante basique ($K_b = 4,10^{-13}$) (Zawidsky (45), Hantzsch (46), John Johnston (47), Holmberg (48)); plusieurs combinaisons avec de nombreux acides minéraux ont été isolées et étudiées par Michaelis (49), Lee, Thee, Dehn (50), Prat (17), Astruc et Marco (51), Bertheim (52), Michaelis et Paetow (53). Kappelmeier (54) isolant encore quelques combinaisons définies (en particulier une d'entre elles a été obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide phénylbenzyl-arsinique), donne à ces dérivés, en se basant principalement sur la nature des produits obtenus par l'attaque thermique, la forme de sels de dialcoyl (aryl) dihydroxyarsonium. La combinaison citée plus haut par exemple, s'écrivant :



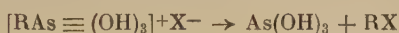
et le mécanisme de destruction thermique obéissant au schéma :



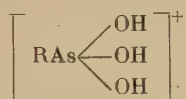
Donc $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right] As \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{array} \right]^+$ peut jouer le rôle d'un ion.

Arsines primaires. — Les preuves de la possibilité d'une mise en évidence d'une structure admettant pour l'arsenic la

tétracoordinance ne sont pas aussi nombreuses pour les arsines primaires. Cependant l'étude de la décomposition thermique du chlorhydrate de l'acide phénylarsonique (ou suivant la nomenclature mettant en évidence le type arsonium, le chlorure de phényl trihydroxyarsonium) justifie la représentation de l'arsenic sous une forme tétracoordonnée. En résumé, en se basant surtout sur les résultats de la décomposition thermique simple représentée par l'équation :

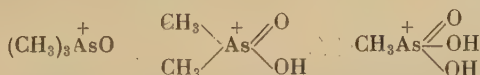


on peut conclure que les groupements du type

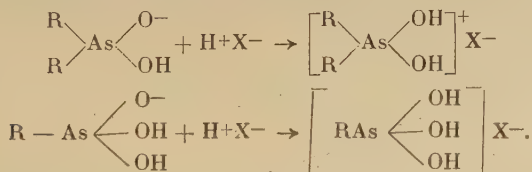


peuvent jouer le rôle d'ion positif.

Prat établit le mécanisme de formation comme suit : adoptant la représentation de Lowry, il écrit les dérivés oxygénés des différentes arsines :



dans un milieu contenant suffisamment d'ions hydrogène ceux-ci se fixent sur l'oxygène pour donner des oxyhydriles :



Enfin l'auteur généralise la représentation arsonium à tous les dérivés de l'arsenic pentavalent où le métalloïde est lié à des radicaux acides électro-négatifs.

C'est ainsi que la tétrachlorométhylarsine, considérée comme un chlorure de méthylchlorarsonium, s'écrit :

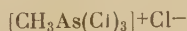


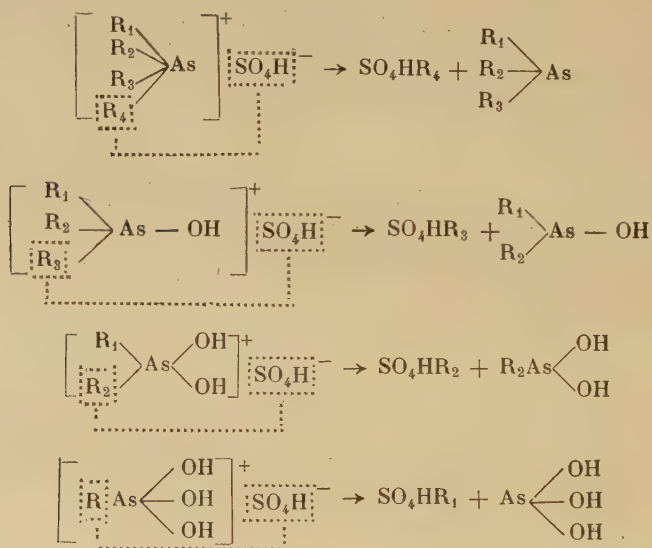
schéma confirmé par la dégradation thermique :



La coupure des acides arsoniques par l'acide bromhydrique rentre dans ce cadre.

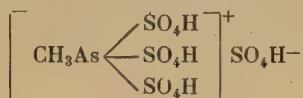
En définitive, la dégradation thermique de tous ces dérivés se ramènera à un seul mécanisme entièrement général : départ d'un groupement organique avec l'ion X^- .

Nous pouvons donc dire que l'attaque sulfurique n'est plus qu'un cas particulier de dégradation thermique d'un sulfate de « polyalcoylpolyhydroxyarsonium » suivant les schémas :



Mais il est possible que le mécanisme, tout en restant analogue, soit quelque peu différent. Nous n'avons pas, en effet seulement dans une attaque d'arsine, l'action de l'acide minéral sur un acide arsonique par exemple, mais action de cet acide minéral sur un arsenic lié à différents groupements. Nous pouvons penser que l'on a un ou plusieurs grou-

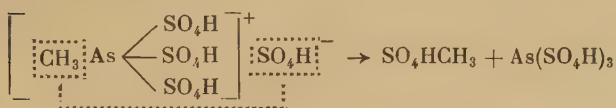
pements différents de OH^- , mais tous électro-négatifs, liés à l'arsenic pour donner des corps tels que



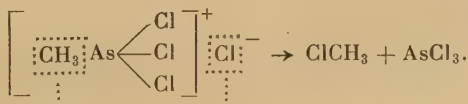
On peut en effet supposer que tous les oxhydriles OH^- sont salifiés par SO_4H_2 et qu'en réalité la décomposition thermique, en milieu sulfurique revient à celle d'un sulfate « d'alcoylsulfatoarsonium », suivant l'équation générale :



Mais de toute façon, nous aurions un schéma de coupure comparable



analogue à



Représentation de la coupure considérée comme une succession de transpositions et d'hydrolyses.

Examinons le processus de destruction d'autres dérivés organo-métalliques qui nous fera voir un autre aspect d'un phénomène toujours semblable. Johnson et Van Campen (55) en étudiant la coupure par l'oxygène seul, en milieu neutre, de dérivés organiques du bore, trouvent que le tri-*n*-butyrbore, sous l'influence de l'oxygène, se coupe en donnant de l'acide borique et de l'alcool butylique; ce qui est normal si, établissant un parallélisme possible entre les dérivés

organiques de l'arsenic et les dérivés organiques du bore, nous appliquons à ces derniers les résultats que nous avons obtenus pour l'arsenic. Ces auteurs isolent de plus, du di-*n*-butyle. Ils expliquent ces phénomènes, et tous les autres phénomènes similaires trouvés par eux, comme provenant de la coupure d'un composé intermédiaire instable produit par un processus de coordination « dans lequel le

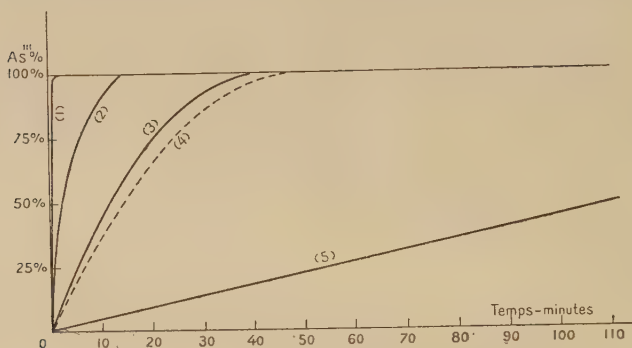


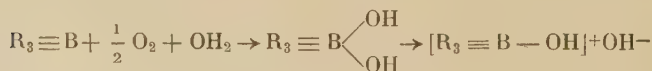
Fig. 6. — Vitesse d'attaque des différents arsenicaux étudiés.

1. Coupure de l'acide méthylarsonique.
2. — — — méthylarsinique.
3. — — — de l'oxyde de triméthylarsine.
4. — — — des sels d'arsoniums étudiés
5. — — — du sulfate de tétraméthylarsonium.

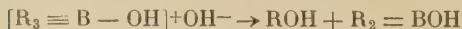
sextet de l'atome de bore est temporairement complété par une paire d'électrons du corps réagissant ». Cette notion de formation de ce corps instable à bore pentavalent est parallèle à la théorie de la tétracoordination de l'arsenic.

Nous pouvons expliquer ces résultats par la suite de réactions faisant intervenir le bore tétracoordonné :

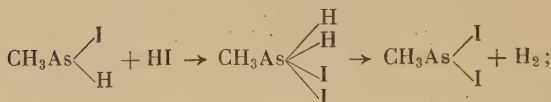
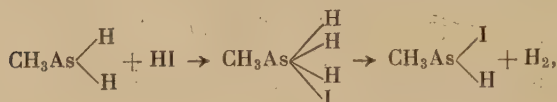
a) oxydation



b) dégradation



Considérons la suite de réactions connues (57) :



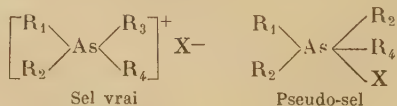
le processus s'arrête à ce stade ; on ne constate pas de phase de minéralisation qui serait par exemple :



Il n'y a pas dégradation, c'est-à-dire départ du groupe-ment CH_3 , mais substitution de l'hydrogène par l'iode.

Ce dualisme dans le mécanisme de l'attaque thermique nous indique l'existence d'un dualisme dans la constitution des produits arsenicaux à métalloïde pentavalent.

Hantzsch (56) a distingué deux formes pour les dérivés halogénés des arsoniums, d'une part une forme ionisable représentée par un ion halogène lié à un ion arsonium complexe, qu'il nomme « sels halogénés vrais » et d'autre part, une forme non ionisable « les pseudo-sel » :



Nous sommes fondé à généraliser cette notion, la notion arsonium étant elle-même généralisée. Nous pourrions dire que les arsenicaux à arsenic pentavalents peuvent être, quel que soit leur degré de substitution, rangés dans deux types différents :

1° les ionisables, dont la dégradation obéit au schéma général de dégradation d'un sel d'arsonium vrai (départ

d'un groupement organique lié à l'arsenic, avec un ion électro-négatif);

2° les non-ionisables, dont la dégradation obéit à des lois plus complexes.

Considérons un exemple simple :

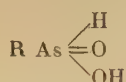
Baud (22) a montré que sous l'action de la chaleur l'acide méthylarsonique se coupe en anhydride arsénieux et méthanol. Nous écrirons cette réaction :



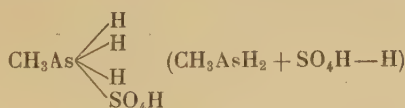
absolument analogue à :



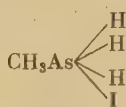
C'est une coupure thermique qui peut être considérée comme une coupure d'un hydrate de méthyltrihydroxyarsonium. Nous avons affaire à la dégradation normale d'un sel du type ionisable. Par contre, considérons les oxydes d'arsines primaires dont la forme tautomère en milieu alcalin s'écrit :



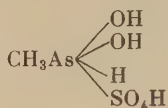
La décomposition thermique de ces corps ne peut se justifier par la forme arsonium (on obtient en effet de la triéthylarsine pour le dérivé éthylé et l'arsine tertiaire pour le phényle (57)). De même les iodures d'arsine vus précédemment ne seront, d'après leur attaque thermique, que des pseudo-sels non ionisables. Si l'on applique ces résultats à la constitution en milieu acide sulfurique, nous ne pourrions pas considérer un corps de formule possible :



analogue à :



comme un sel d'arsonium qui serait un sulfate d'alcoyltrihydroarsonium ; de même s'il est démontré que l'oxyde de méthylarsine, en milieu acide concentré, a la structure :



nous ne pourrions pas, non plus, lui accorder une structure arsonium, et, en général, il semble que nous ne pourrions le faire pour des arsenicaux dont le métalloïde n'est pas entouré complètement de groupements organiques ou de radicaux électro-négatifs. Si nous admettons cette théorie nous concevons immédiatement le rôle de l'oxydation ménagée. Les corps ayant des liaisons As — H ne pourront pas être représentés sous la forme ionisable. En transformant cette liaison As — H en liaison As — OH, notre oxydation va transformer un dérivé arsenic pentavalent non ionisable en dérivé ionisable dont le mécanisme de dégradation entre dans le cadre général : départ d'un groupement organique avec un ion électro-négatif. Suivant la qualification de Hantzsch, nous dirons que l'oxydation fera passer un pseudo-sel d'arsonium à l'état de sel d'arsonium vrai ⁽¹⁾.

Nous pouvons envisager ce phénomène d'un point de vue différent. D'après cet auteur les sels d'arsonium vrais sont les plus stables, l'oxydation ménagée paraît donc être une réaction de défense de la molécule contre l'attaque du milieu destructeur.

L'oxydation préliminaire a un second rôle. Suivant le mode de dégradation d'un sel de polyhydroxypolyalcoylarsonium il se forme un arsén oxyde. La nature des tronçons

(1) Il est vraisemblable que la forme ionisable est fonction non seulement de l'atome central et des groupements qui l'entourent mais aussi de l'électro-négativité de l'acide. Plus l'acide sera « fort », plus il confèrera un caractère ionisable aux combinaisons dont il fait partie.

est spécifique de l'acidité du milieu d'attaque, puisque celle-ci conditionne la nature de l'ion électro-négatif uni à l'arsenic par une électro-valence et que l'on peut appeler « ion de départ », or, si le milieu acide est oxydant, il sera susceptible de reporter automatiquement cet arsenic de l'état d'arsénoxyde à l'état tétracoordonné qu'il vient de perdre par la dégradation, suivant un mécanisme déjà vu, et le rendre ainsi de nouveau apte à subir une nouvelle dégradation. Le phénomène recommencera jusqu'à la minéralisation totale du métalloïde, il sera continu depuis la forme la plus substituée jusqu'à la forme minérale stable dans les conditions du milieu. Nous voyons donc pourquoi, dans le cas de l'arsenic, l'oxydation est, d'une part, liée étroitement au caractère acide de l'agent destructeur, et, d'autre part, nous comprenons son caractère obligatoire au point de vue analytique et pratique de la minéralisation. Si l'agent d'attaque acide n'est pas oxydant, nous aurons bien, si les conditions initiales sont remplies, une première dégradation dont le mécanisme obéira au schéma général déterminé par le type « arsonium », mais ce milieu étant impuissant à reporter l'atome central à la tétracoordination il y aura arrêt du phénomène, celui-ci sera discontinu. L'excès de réactif destructeur n'aura plus de rôle de coupure à remplir, le processus sera absolument comparable, quant à sa continuité, à une dégradation thermique simple d'un sel d'arsonium, dégradation spécifiquement discontinue, puisque l'agent d'attaque purement physique ne pourra évidemment pas donner lieu à la formation d'un nouvel ion complexe ⁽¹⁾.

En résumé l'oxydation préliminaire aura deux rôles :

- 1° donner une structure ionisable à la molécule arsenicale ;
- 2° assurer la continuité de la dégradation.

Enfin il est intéressant d'examiner les variations d'oxyda-

(1) Comme exemple classique nous citerons l'attaque thermique simple des sels et hydrates d'arsoniums tétrasubstitués qui donnent une arsine tertiaire.

bilité dans la série allant de la triméthylarsine à l'anhydride arsénieux.

Seul l'acide arsénieux n'est pas oxydé pour donner un arsenic pentavalent, l'oxydabilité maximum est celle de l'oxyde de cacodyle (ou ce qui revient au même ici, l'oxyde de diméthylarsine). Ces résultats suggèrent que l'affinité globale d'un corps de cette série pour l'oxygène doit être la résultante de deux tendances antagonistes :

1° une oxydabilité croissante de $\equiv \text{As}$ avec le nombre de groupements substituants organiques (nulle pour $\text{As}(\text{OH})_3$, légère pour $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$, etc...);

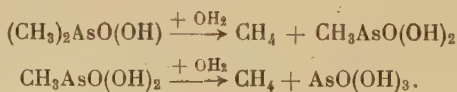
2° une oxydabilité décroissante avec le nombre de substituants par suite de l'empêchement stérique.

B. — Parallélisme du milieu sulfurique avec différents milieux d'attaque.

Il existe, dans la littérature, une autre classe de phénomènes de dégradation, continus dans leur essence même, car l'atome central reste dans un état invariable. Auger (58) en étudiant la destruction en milieu alcalin de l'acide cacodylique, a trouvé deux stades :

1° formation de méthane et d'acide méthylarsonique ;

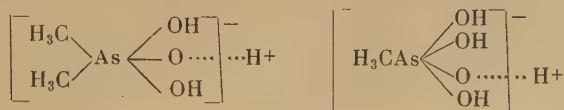
2° destruction de cet acide arsonique en méthane et acide arsénique, suivant les schémas :



Nous allons montrer que cette coupure est un cas particulier dans le mécanisme général de dégradation des sels vrais.

En milieu alcalin, on peut émettre l'hypothèse que ces

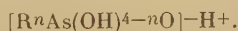
composés prennent une structure acide et qu'on peut les représenter par la formule :



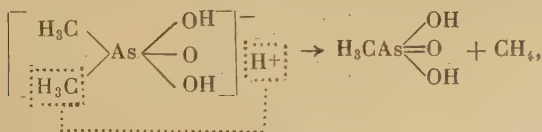
et qu'en milieu acide ils prennent une structure basique représentée par la formule



Car, de même qu'un acide peut jouer le rôle de base par rapport à un acide plus fort, de même, nous pouvons admettre ici qu'une base faible peut jouer le rôle d'acide par rapport à une base plus forte et que, même l'hydrate de triméthylhydroxyarsonium basique ⁽¹⁾, joue le rôle d'acide par rapport à la soude, si bien que l'on peut écrire tous ces dérivés par une formule rendant compte d'un corps du type « sel d'arsonium ionisable » :



Par la lyse thermique, un groupement carboné s'élimine avec l'ion H^+ , suivant le mécanisme général du début représenté ici par le schéma où H^+ joue le rôle d'ion de départ

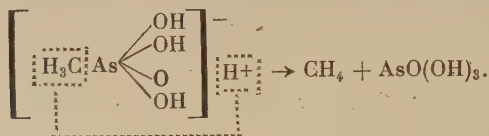


il s'élimine un carbure saturé correspondant au groupement clivé tandis qu'il reste un oxyde d'arsine dégradé.

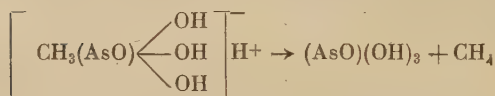
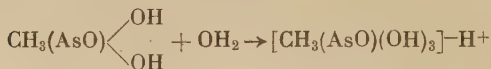
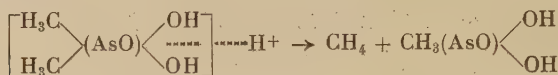
Le métalloïde est toujours pentavalent, l'oxydation est inutile puisque l'atome central reste inaltéré, et le mécanisme

⁽¹⁾ L'attaque alcaline de l'oxyde de triméthylarsine doit donner suivant ce mécanisme de l'oxyde de cacodyle.

continue identique sur la molécule dégradée, suivant un processus continu, sans que l'oxydation soit nécessaire.

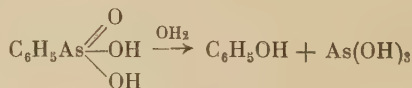


On peut mettre ici (AsO) en évidence et dire que la tétra-coordination de cet ensemble considéré comme un corps simple reste invariable :

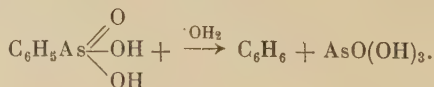


Nous avons donc ici un processus continu dans son essence même.

En résumé, et dans le cas des arsenicaux, l'oxydation est indispensable en milieu acide pour assurer la continuité du phénomène, alors qu'elle est inutile en milieu alcalin, puisque les caractéristiques de l'atome central restent inchangées après chaque dégradation. Il existe, en milieu neutre, des dégradations thermiques qui obéissent soit au mécanisme général, soit à celui que nous venons d'observer en milieu alcalin, c'est ainsi que l'acide phénylarsonique donne, soit de l'anhydride arsénieux et du phénol



soit du benzène et de l'acide arsénique (59)



L'acide phénylarsonique étant d'ailleurs un peu aberrant, car en milieu alcalin il donne surtout du phénol et de l'acide arsénique, il est vraisemblable qu'il faille ajouter au mode de mécanisme conditionné par la nature du milieu, un autre facteur dû à la structure interne de l'ion complexe, lui conférant une électropositivité plus ou moins forte. Ceci est corroboré par ce qui se passe pour les dérivés organo-phosphorés (voir p. 88).

RÉSUMÉ

A. — *Influence du milieu sur la continuité de la minéralisation.* — Nous pourrions, à un point de vue analytique pratique, dissocier les milieux de dégradation en trois catégories :

1° Milieu donnant par essence un phénomène continu, puisqu'il ne touche pas l'atome central de l'ion complexe;

2° Milieu donnant un phénomène continu parce qu'il possède des qualités chimiques déterminées permettant de reporter l'atome central à son état primitif;

3° Milieu donnant un phénomène discontinu par destruction de la coordinance et inaptitude à y reporter l'atome central.

B. — *Influence du milieu sur la modalité de la coupure.* — Nous avons vu précédemment les deux mécanismes obtenus respectivement en milieu acide et en milieu alcalin. Il est bien évident que la nature chimique des tronçons de la molécule dégradée sera fonction de la nature de l'ion de départ, elle-même fonction du milieu réagissant. Plusieurs cas sont à considérer. Si, au départ, l'arsenic, ou d'une façon plus générale, l'atome central, est tétracoordonné nous pouvons avoir :

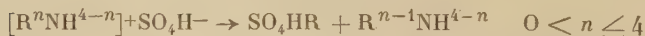
1° Un ion de départ non altéré par le milieu, en milieu acide ou en milieu alcalin le mécanisme sera toujours le même ;

2° en milieu alcalin, si l'ion de départ est transformé en oxyhydrile, il y aura possibilité d'une mise en évidence d'un ion H^+ , donc formation d'un carbure et d'un arsénoxyde, au lieu, comme dans le mécanisme normal, de la formation d'un alcool et d'une arsine ;

3° en milieu neutre, suivant la nature de l'ion complexe, on aura l'un ou l'autre des mécanismes.

**Parallélisme entre les différents métalloïdes
au point de vue du mécanisme de la dégradation
et de la constitution des organométalloïdiques.**

Arsenic et azote. — Nous avons vu plus haut que le mécanisme de la dégradation sulfurique des arsenicaux peut être considéré comme identique à celui de la dégradation thermique de leurs sulfates. Il semble qu'il en est de même dans le cas des amines, dont la dégradation sulfurique, base de la méthode de Kjeldahl, s'effectue, d'après les travaux de Kahane et Carrero (3), par arrachements successifs des groupements liés à l'azote. Par analogie avec ce qui a été mis en évidence pour la dégradation des chlorhydrates d'amines, il est permis de représenter cette suite de dégradations, en tenant compte de la formation d'ions ammonium à partir d'amines différemment substituées.



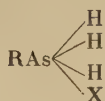
Il semble donc, qu'ici encore, la dégradation sulfurique ne soit qu'un cas particulier dans le phénomène général de désalcoylation d'un azote tétracoordonné, suivant le schéma classique :



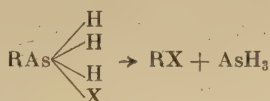
Le phénomène est ici continu, ou du moins susceptible d'être continu, il suffirait, suivant nous, d'ajouter un excès d'acide chlorhydrique, et de porter à une température suffisante, pour avoir directement l'halogénure d'alcoyle et l'am-

moniac, sans passer par les termes intermédiaires bien connus. En effet, l'oxydation « préliminaire » est absolument inutile ici pour assurer la continuité dans le processus.

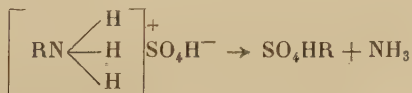
Le parallélisme dans les dégradations est complet si l'on considère les sels d'ammonium et d'arsonium quaternaires, mais il n'en est plus de même dès que l'on passe aux dérivés moins substitués. Comme nous l'avons vu, les coupures thermiques sur des arsines ne présentant pas le parallélisme que l'on pourrait attendre, c'est-à-dire que les corps de structure



ne donnent pas lieu à la réaction :

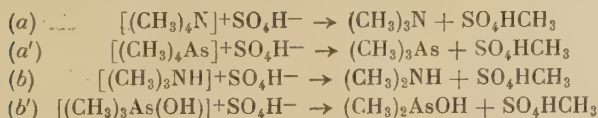


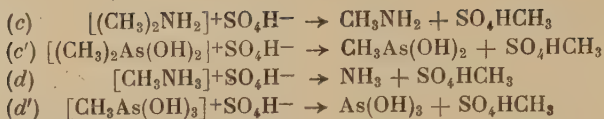
(que nous ne connaissons pas) comparable à :



(dégradation sulfurique des amines. Kahane et Carrero) (3).

Mais si la liaison N — H n'est pas comparable à la liaison As — H elle est, par contre, analogue à la liaison As — OH. Par simple remplacement de toutes les liaisons N — H par les liaisons As — OH on retrouve tous les résultats expérimentaux déjà connus. Si nous établissons un parallélisme entre la suite des dégradations de la molécule arsenicale et la suite des dégradations sulfuriques des amines simples nous avons :





L'examen de cette suite de réactions analogues montre immédiatement un fait qui peut paraître curieux au premier abord. Dans tous les termes de gauche, le parallélisme entre les oxydes supérieurs d'arsines (acides arsonique, arsinique, oxydes d'arsines tertiaires) en milieu acide, et les amines de même degré de substitution, dans les mêmes conditions, est évident. On est donc amené à conclure, après un examen superficiel, que deux séries de produits donnant en milieu acide minéral des produits comparables, sont eux-mêmes comparables à l'état libre, et le parallélisme des acides arsiniques, par exemple, avec les amines secondaires, ou des acides arsoniques avec les amines primaires, semble acquis. Or il n'en est rien, comme le montre l'examen des termes de droite des réactions, d'où il ressort clairement que l'analogue d'une amine primaire, par exemple, n'est pas l'acide arsonique, mais l'oxyde d'arsine primaire à arsenic trivalent. Cependant, ce qui peut sembler un désaccord disparaît si on examine les faits de plus près.

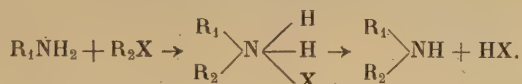
La tétracoordinance de l'azote s'acquiert par liaison directe avec un hydrogène ; pour l'arsenic, celle-ci ne s'obtient que par l'intermédiaire d'un oxygène. Il a donc fallu une oxydation supplémentaire (l'oxydation préliminaire) pour rendre comparable la série de produits et mettre en relief ce parallélisme.

A la limite, l'analogue de l'ammoniac NH_3 devient $\text{As}(\text{OH})_3$. Quant aux sels d'arsonium, ils doivent être considérés comme des dérivés de substitution de $\text{As}(\text{OH})_4\text{OH}$, c'est-à-dire de l'acide arsénique ou du moins d'une de ses formes dérivées.

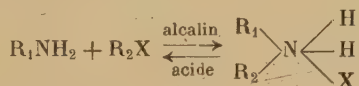
Les liaisons $\text{As} - \text{Cl}$ et $\text{N} - \text{Cl}$ sont analogues. D'une

façon générale, les liaisons N — Cl, P — Cl, As — Cl, avec les halogènes sont comparables.

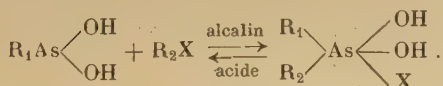
Il existe une autre similitude entre les oxydes d'arsine et les amines, c'est la réversibilité de la dégradation et de l'alcoylation suivant la réaction du milieu. Nous savons que les oxydes d'arsine à arsenic trivalent fixent un groupement en milieu alcalin ; de même la méthode de préparation des amines par la méthode d'Hoffmann s'écrit :



Nous pouvons donc écrire :



parallèle à



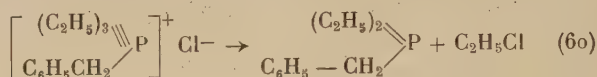
En d'autres termes la réaction d'alcoylation de Meyer-Auger s'appliquant aux arsines devient l'analogue de la réaction d'Hoffmann pour les amines. Nous avons là un exemple extrêmement net du parallélisme existant entre les oxydes d'arsine à arsenic trivalent et les amines de même degré de substitution.

Une différence capitale entre les amines et les arsines réside dans le comportement différent des milieux destructeurs. Si, pour les arsenicaux, le phénomène est discontinu en milieu acide non oxydant, ce dernier, au contraire, suffit à assurer la continuité de la dégradation des amines, sans aucun phénomène d'oxydation ménagée.

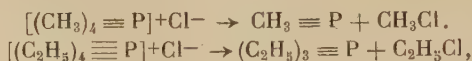
Au point de vue analytique, la fixation directe d'hydrogène sur l'azote indique pourquoi la réduction doit favoriser la minéralisation des amines, alors qu'elle serait absolument à rejeter pour les arsenicaux (La similitude entre N — Cl

et As — Cl montre que tout milieu chlorurant est favorable dans les deux cas et produit un processus continu).

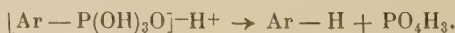
Arsenic et phosphore. — Le parallélisme entre les arsines et les phosphines montre que les décompositions thermiques des halogénures d'arsonium et de phosphonium quaternaires sont identiques, c'est ainsi que le chlorure de tri-éthylbenzylphosphonium donne :



de même que :



Fenton, Hey et Ingold (61) expliquent ces résultats en admettant l'existence d'une liaison polaire entre le phosphore et l'halogène, c'est-à-dire que le phosphore serait tétracoordonné. En milieu neutre il est à remarquer que les oxydes de phosphines, à phosphore pentavalent, se dégradent suivant un schéma identique à celui qui représente le mécanisme de coupure de certains arsenicaux en milieu alcalin. Les oxydes de phosphine tertiaire, par chauffage, peuvent donner lieu à la formation des acides dialcoylphosphiniques correspondants [Letts, Blake (62)]. Dans les mêmes conditions, les acides arylphosphoniques conduisent à l'acide phosphorique et au benzène (63). Toutes ces réactions, comparables à l'attaque des oxydes d'arsine à arsenic pentavalent, en milieu alcalin, sont justiciables de la représentation admettant l'existence d'un ion H^+ de « départ ».



En résumé, les analogies entre le phosphore et l'arsenic sont extrêmement étroites. Nous ne connaissons pas d'études ayant trait à la dégradation de phosphines en milieu oxydant acide, mais nous pensons que les résultats seraient analogues à ceux que l'on connaît pour l'arsenic. Il est intéressant de noter, qu'en milieu neutre, c'est un hydrogène qui s'élimine avec un groupement, ce qui nous fait donc penser que l'ion complexe phosphoré est beaucoup plus électro-négatif que l'ion complexe arsenical.

Arsenic et bore. — Bien que le parallélisme entre l'arsenic et le bore puisse paraître assez osé, nous avons vu que l'attaque thermique en présence d'oxygène du tri-*n*-butylbore s'explique par l'existence d'un bore tétracoordonné. Là encore une étude systématique de la destruction des organoboriques est à entreprendre.

Théorie de la destruction des alcools.

Nous avons pensé qu'il était possible de représenter la dégradation de ces molécules, en milieu acide oxydant, au moyen de schémas analogues à ceux utilisés par les arsines, la seule différence portant sur la coordinance du métalloïde. Nous aurons ici dans l'ion complexe le carbone à l'état tricoordonné. Ce parallélisme a été pressenti par Auger. La coupure de l'acide acétique en milieu alcalin lui ayant suggéré l'étude de la coupure dans les mêmes conditions des acides monométhyl et diméthylarsinique (Auger) (58). C'est la théorie qu'Urbain a exposée en 1933 (65), théorie tirée de considérations sur la notion de valence. Langevin (66) se basant sur des résultats tirés de la mécanique ondulatoire, sur la conception de la valence d'après London, et sur la théorie de la liaison homéopolaire, a mis en évidence un parallélisme entre l'atome d'azote d'un ion ammonium et l'atome de carbone. La chimie du carbone, de l'azote, du

phosphore et de l'arsenic peut donc donner lieu à des analogies dans les mécanismes auxquels sont soumis ces corps.

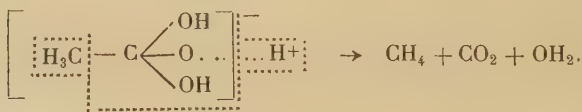
Ainsi, en milieu sulfurique, le carbone serait tricoordonné et positif et le schéma de décomposition d'un sel de « polyalcoyl polyhydroxycarbonium » serait identique à la décomposition thermique des amines ou des acides arsiniques ou arsoniques dans les mêmes conditions.

L'expérience montre que nous sommes autorisés à adopter cette représentation et ce mécanisme. Nous savons, en effet que l'acide formique, chauffé avec l'acide sulfurique, donne de l'oxyde de carbone (*a*), et que l'acide acétique, en milieu alcalin, donne du méthane (*b*) réactions qui peuvent s'expliquer par des schémas analogues à ceux que nous avons déjà indiqués pour la coupure acide et alcaline des ions complexes à métalloïde tétracoordonné. Nous écrirons alors les deux réactions que nous venons de citer :

(*a*) milieu acide :

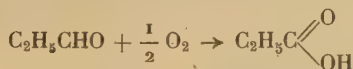
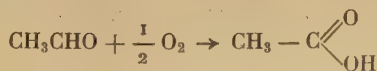
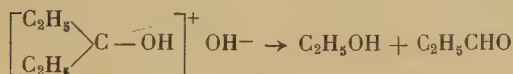
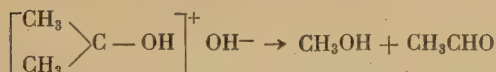


(*b*) milieu basique :



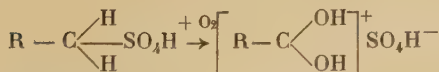
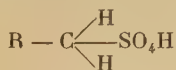
Il y aurait dégradation par départ d'un groupement organique avec l'ion. Nous retrouvons, pour les deux séries de réactions de dégradation des acides, le caractère amphotère déjà observé pour les acides arsiniques, d'une façon générale le caractère amphotère de OH^- . Cette représentation peut être généralisée. En ce qui concerne les cétones, par exemple, on sait d'une façon classique qu'elles se coupent en donnant deux groupements carbonés. Fleury et Mlle Boisson (37) ont

obtenu, dans leur étude sur la coupure de ces dernières, des résultats qui corroborent entièrement la théorie d'Urbain sur le carbone tricoordonné (65). Ces auteurs ont démontré que l'acide périodique oxyde l'acétone et la diéthylacétone en donnant respectivement, l'une de l'alcool méthylique et de l'acide acétique, l'autre de l'alcool éthylique et de l'acide propionique, résultats que l'on peut parfaitement expliquer par les schémas suivants obtenus à partir des cétones hydratées en mettant la tricoordinance en évidence et en négligeant d'écrire l'ion periodate $[IO_4]^-$.



Nous avons pensé que l'on pouvait légitimement étendre aux alcools une telle représentation et l'appliquer à l'étude de leur dégradation en milieu acide sulfurique.

RCH_2OH en milieu sulfurique s'écrira :



alcool en milieu
acide minéral

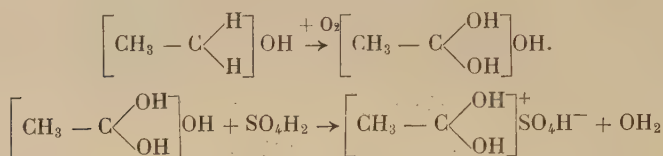
acide organique
en milieu acide minéral

En appliquant ces résultats à l'alcool méthylique nous aurons formation d'acide formique.

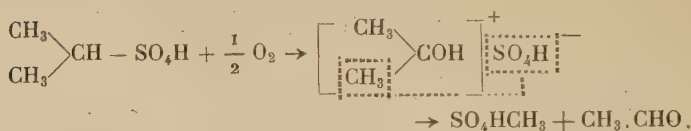
L'acide formique ne donnant lieu, par dégradation, à

aucun corps organique stable nous aurons un produit détruit à 250°, il n'y aura pas de terme intermédiaire.

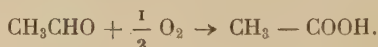
Pour l'alcool éthylique nous aurons :



Pour l'alcool isopropylique, l'existence d'acide acétique serait expliquée par la suite de réactions :



$\text{CH}_3\text{SO}_4\text{H}$ sera immédiatement détruit et CH_3CHO donnera par oxydation :



Pratiquement ces oxydations correspondront au palier à un dégagement de SO_2 égal au 5/9 du SO_2 correspondant à l'oxydation totale (voir tableau XIV), soit 55 o/o.

T	SO_2 o/o alc. propylique	SO_2 o/o	SO_2 acide acétique	SO_2 de dégradation
40 m.	22,4	73 o/o	10 o/o	63 o/o
60 m.	23			(calculé 55 o/o)

Nous voyons que le résultat expérimental n'est pas trop en désaccord avec la théorie, compte tenu de la précision de la méthode.

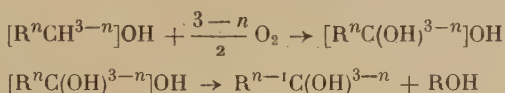
Enfin, le glycol ne donnera pas de palier, car il ne peut se former aucun corps stable durant sa dégradation.

D'après ce mécanisme hypothétique nous aurions, à la coordinance près, parallélisme entre le carbone et l'arsenic.

Nous retrouverions les trois phases principales de la destruction observées pour les produits arsenicaux :

- 1° Oxydation ménagée jusqu'à l'oxyde supérieur ;
- 2° Dégradation de cet acide suivant le mécanisme général ;
- 3° Destruction du groupement carboné coupé.

La destruction des alcools s'écrit donc d'une façon schématique :



et ainsi de suite.

Nous avons le dessein d'entreprendre l'étude de la coupure thermique des corps organiques simples dans différents milieux et d'observer si le mécanisme de dégradation rentre dans le cadre général de la coupure des organo-métalliques.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus sur quelques exemples simples permettent de dissocier l'ensemble du mécanisme général de la destruction en trois phases :

1° Oxydation ménagée portant l'arsenic à la pentavalence, et permettant, de plus, la mise en évidence de l'existence d'un ion à métalloïde tétracoordonné déterminant le mécanisme de dégradation. Cette oxydation, en reportant continuellement le métalloïde à la tétracoordination, permet d'expliquer la continuité de la dégradation.

2° Coupure proprement dite, identique à la coupure thermique simple d'un sel d'arsonium vrai, coupure qui peut être considérée comme une transposition suivie d'une hydrolyse.

3° Combustion des groupements carbonés libérés ; cette destruction pouvant peut-être être envisagée comme la dégradation d'un ion complexe à carbone tricoordonné.

Les formules coordinatives ont le mérite de représenter tous les phénomènes de dégradation des dérivés organo-métalliques les plus divers, dans les conditions les plus variées, par des schémas comparables représentant le départ d'un groupement organique lié à un atome central d'un ion complexe, avec un « ion de départ » de signe contraire à cet ion complexe. Elles permettent de faire pressentir la généralité de ce mécanisme de dégradation.

Nous pensons que ce travail présente surtout de l'intérêt par toutes les recherches qu'il suggère :

1° Isolement des combinaisons des oxydes supérieurs d'arsines avec les acides minéraux les plus divers, et constatation que l'attaque thermique simple d'une combinaison ainsi isolée obéit aux mêmes lois que l'attaque de ces mêmes oxydes dans les mêmes acides en excès.

2° A un point de vue physico-chimique approfondir l'étude théorique de la constitution des organo-métalloïdiques en solution acide concentré.

3° Etude systématique, pour chaque organo-métallique, de l'attaque dans les milieux les plus divers, acides, alcalins, d'une part, oxydants ou réducteurs d'autre part.

4° Pratiquement l'oxydation sulfurique paraît pouvoir être appliquée à la caractérisation et au dosage des premiers termes des alcools.

5° Etablissement d'un parallélisme possible entre le carbone et l'arsenic.

Le fait fondamental, croyons-nous, est d'avoir pu montrer que le mécanisme de la coupure thermique paraît être extrêmement général.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) MESTREZAT et Mlle JANET. — *B. S. C. Biol.*, **3** (1921), 105-130.
 b) FLEURY LEVALTIER. — *J. Pharm. Chim.*, **29** (1924), 137-147 ; **30** (1924), 265-272.
 c) FRIEDRICH. — *Mikrochem.*, **13** (1933), 91-115.
 d) BOIVIN. — *B. S. C. Biol.*, **11** (1929), 1269-1409.
2. BREDIG et BROWN. — Katalytische oxydationen organischer Substanzen mit concentrirten Schwefelsäure. — Beiträge zur chemischen Kinetik des Kjeldahl Analyse und naphthalene Oxydation. *Zeit. f. phys. Chem.*, **46** (1903), 502.
3. KAHANE et CARRERO. — *B. S. C.* [5], **3** (1936), 397.
4. BAUMGARTEN. — Sulfolyse de l'urée. *Ber.*, **69** (1936), 1929-1931.
5. SIMON. — *C. R.*, **175** (1922), 167 et 1070.
6. MILBAUER. — *Col. des Trav. chim. de Tchécoslovaquie*, **9** (1937), 393-406 ; *Chemische Listy*, **32** (1938), 165-168.
 MILBAUER et NEMEC. — *Journ. Prakt. Chem.* [4], **99** (1919), 93-105 ; *Zeit. Phys. Chem.*, **57** (1907), 649-684.
7. VIALARD GOUDOU. — Thèse de Pharmacien supérieur. Paris (1937).
8. MEISSINGER. — *Ber.*, **21** (1888), 2916.
9. JACOBS, HEIDELBERGER et HOLF. — *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918), 1582.
10. MORGAN. — *Organic compounds of arsenic and antimony*. Longmans, Green and Co (1918), 349.
11. EWINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1916), 182-185.
12. TIOLLAIS. — *B. S. C.* [5], **3** (1936), 1509.
13. SCHUSTER. — *J. Pharm. Chim.*, **16** (1932), 525.
14. PHILIPS. — *Chem. Soc.*, **133** (1930), 2400-2401.
15. BENDA. — *Deut. Chem. Gesell.*, **45** (1912), 55-58.
16. MAMELI. — *Bool. Chim. Farm.*, **48** (1909), 682-683.
17. PRAT. — Thèse Doct. ès Sciences physiques. Hermann, édit. (1934).
18. MILES et FENTON. — *Chem. Soc.*, **117** (1920), 5961.

19. KAHANE. — Thèse Doct. ès Sciences physiques. Hermann, édit. (1934).
20. BOUGAULT. — *J. Pharm. Chim.* [6], **16** (1907), 193.
21. AUGER. — *C. R.*, **138** (1904), 1705.
22. BAUD. — *C. R.*, **139** (1904), 411.
23. BAEYER. — *Ann.*, **208** (1881), 34.
24. STEINKOPF et MIEG. — *Ber.*, **53 B** (1920), 1014.
25. LA COSTE. — *Ann.*, **208** (1881), 34.
26. QUICKS et ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 810.
27. VALEUR et DELABY. — *B. S. C.*, **27** (1920), 366.
28. VALEUR et GAILLIOT. — *C. R.*, **185** (1927), 956.
29. AUGER. — *C. R.*, **146** (1908), 1280.
30. GUERBET. — *C. R.*, **182** (1926), 638.
31. AUGER. — *C. R.*, **142** (1906), 1153.
CAHOURS. — *Ann.*, **122** (1862), 207.
STEINKOPF et SCHWEN. — *Ber.* [1], **54** (1921), 1450.
32. KAHANE et LEVY (J.). — *Act. Scientifiques et Industrielles (choline et neurine)*. Hermann, édit. (1938).
33. MILLS et WARREN. — *J. Chem. Soc.*, **127** (1925), 2507.
34. KAHANE. — Thèse Doct. Sc. Phys. Hermann, édit. Paris (1934).
35. VIALARD-GODOU. — Thèse Pharm. supérieur. Paris (1937).
36. KAHANE et TOMESCO. — *C. R.*, **201** (1935), 1195.
37. FLEURY et Mlle BOISSON. — *C. R.*, **208** (1939), 1509.
38. POLONOWSKY et LINDENBERG. — *C. R.*, **209** (1939), 46.
39. SIMON. — *C. R.*, **175** (1922), 167 et 1075.
40. GUYOT et SIMON. — *B. S. C.* [4], **27** (1920), 630.
41. GRIGNARD et URBAIN. — *C. R.*, **169** (1919), 17.
42. MAUGUIN et SIMON. — *C. R.*, **169** (1919), 34.
43. HANTZSCH et HIBBERT. — *Ber.*, **40** (1907), 1508.
44. STEINKOPF et SCHWEN. — *Ber.*, **54** (1921), 2791-2802.
45. ZAWIDSKY. — *Ber.*, **36** (1903), 3325.
46. HANTZSCH. — *Ber.*, **37** (1904), 1076.
47. JOHNSTON (J.). — *Ber.*, **37** (1904), 3625.
48. HOLMBERG. — *Zeit. Phys. Chem.*, **70** (1910), 153.
49. MICHAELIS. — *Ann.*, **321** (1902), 151.
50. LEE, THEE, DEHN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 2997.
51. ASTRUC et MARCO. — *J. Pharm. Chim.*, **12** (1900), 553.
52. BERTHEIM. — *Ber.*, **48** (1915), 332.
53. MICHAELIS et PAETOW. — *Ann.*, **233** (1886), 88.
54. KAPPELMEIER. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **57** (1930).
55. JOHNSON et VAN CAMPEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 121-124.

- KUCK (A. R. J. A.) et JOHNSON (J. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 105-111.
- JOHNSON (J. R.), VAN CAMPEN (M. G.) et GRUMMIT. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 111-115.
- JOHNSON, SNYDER et VAN CAMPEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938), 115-121.
56. HANTSCH. — *Ber.*, **52** (1919), 1544.
57. DEHN et WILLIAMS. — *Am. Chem. J.*, **40** (1908), 88.
58. AUGER. — *C. R.*, **137** (1903), 925.
59. RASUWAJEFF et KOTON. — *J. Chim. gén. russe* [2], **64** (1932), 529.
60. COLLIE. — *J. Chem. Soc.*, **53** (1888), 723; **53** (1888), 136.
61. FENTON, HEY et INGOLD. — *J. Chem. Soc.* (1933), 989.
62. LETTS et BLAKE. — *J. Chem. Soc.*, **58** (1890), 767.
63. MICHAELIS et MATHIAS. — *Ber.*, **7** (1874), 1070.
64. AUGER. — *C. R.*, **139** (1904), 641.
65. URBAIN. — *La coordination des atomes dans la molécule chimique*. Hermann, édit. Paris (1933).
66. LANGEVIN. — Réunion internationale de chimie physique. Paris (octobre 1928).
67. BRESSANIN. — *Gazz. Chim. Ital.*, **42** (1912), 430.
68. LEJEUNE. — *Thèse Doct. Sc.* Edit. 19.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	1
Technique. — Appareillage.	4
Reproductibilité des résultats	5
Détermination qualitative des produits d'attaque totale	6
Détermination quantitative des produits d'attaque totale.	7
Détermination des résultats d'attaque incomplète	9
Interprétation des résultats d'expérience	9
<i>Arsines primaires.</i> — Méthylarsenic.	10
Oxyde de méthylarsine	14
Acide méthylarsonique	22
Oxyde d'éthylarsine	28
Acide éthylarsonique.	29
Acide propylarsonique	29
Acide butylarsonique.	29
Acide phénylarsonique	30
<i>Arsines secondaires.</i> — Cacodyle	31
Acide cacodylique.	32
Acide méthyléthylarsinique	32
<i>Arsines tertiaires.</i> — Triméthylarsine	38
Oxyde de triméthylarsine	40
Arsines tertiaires dissymétriques	41
<i>Sels d'arsoniums quaternaires.</i>	42
a) Symétriques	43
Sulfate de tétraméthylarsonium	43
b) Dissymétriques	45
Sulfate d'arsénocholone	47
Sulfate d'arsénobétaine	53
Sulfate de diméthyl-diéthylarsonium	57
Groupements carbonés	61
Technique	62
Théorie de la minéralisation	68
Dégradation	68

Représentation de la coupure considérée comme une succession de transpositions et d'hydrolyses	73
Rôle de l'oxydation préliminaire	75
Parallélisme avec différents milieux d'attaque	80
Parallélisme entre les différents métalloïdes	84
Arsenic-azote	84
Arsenic-phosphore	88
Arsenic-bore	89
Arsenic-carbone	91
Conclusions	93
Bibliographie	95

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les théories actuelles
de la cinétique chimique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Octobre 1940.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

